# Über die Allotropie des Phosphors und Beiträge zur Kenntnis der Oxyde des Phosphors

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von
der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelm-Universität zu Berlin

von
**Sigrid von Reichel**
aus Hannover

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Juni 1933
Tag der Promotion: 14. Oktober 1933

Druck von Frommhold & Wendler, Leipzig
1933

595

Referenten: Prof. Dr. W o l f

Prof. Dr. S c h l e n k

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Mutter

# Inhaltsverzeichnis.


Theoretischer Teil. Seite

I. Über die Allotropie des Phosphors ..... 5

II. Über das chemisch reine Phosphortrioxyd ..... 13

Beschreibung der Versuche:

I. Über die Allotropie des Phosphors.

1.) Darstellung des Ammoniaks ..... 24

2.) Phosphorsuboxyd und Ammoniak ..... 25

3.) Phosphorwasserstoff und Ammoniak ..... 30

4.) Farbloser Phosphor und Ammoniak ..... 33

5.) Roter Phosphor und Ammoniak ..... 37

II. Über das chemisch reine Phosphortrioxyd

1.) Darstellung des chemisch reinen Phosphortrioxyds 38

2.) Verhalten des chemisch reinen Phosphortrioxyds gegen Wasser ..... 41

3.) Thermische Zersetzung des Phosphortrioxyds ... 42

4.) Eigenschaften des Phosphortetroxyds und Einwirkung von Wasser auf Phosphortetroxyd ..... 46

5.) Thermische Zersetzung des Phosphortetroxyds .. 47

III. Über ein regulierbares fettfreies Ventil ..... 48

Zusammenfassung ..... 53

## Theoretischer Teil.

### I. Über die Allotropie des Phosphors.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Phosphor bildete den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, die zu einem gewissen Abschluß durch die Arbeiten von H.G r u ß[1] und A.M a r t o s[2] kamen. Das Ergebnis dieser Arbeiten war die Klärung der Frage, unter welchen Bedingungen Phosphor und Ammoniak miteinander reagieren. Es konnte gezeigt werden, daß farbloser Phosphor in Abwesenheit von Wasser und Sauerstoff im Dunkeln weder mit gasförmigem noch mit flüssigem Ammoniak reagiert. Bringt man aber das Gemenge ins Licht, so tritt Reaktion unter Bildung eines dunkelbraunen Produktes auf. Einen Körper gleicher Farbe erhält man aber sowohl im Licht als auch im Dunkeln dann, wenn Wasser oder Sauerstoff oder beide zugegen sind. Das in Abwesenheit von Wasser erhaltene Reaktionsprodukt hält das Ammoniak nur sehr locker gebunden. Man kann es schon bei Zimmertemperatur im Vakuum abdestillieren. Der Rückstand nimmt dann eine gelbe bis orange Farbe an. Der Vorgang ist reversibel. Das in Gegenwart von Wasser oder Sauerstoff erhaltene dunkelfarbige Produkt unterscheidet sich von dem eben beschriebenen dadurch, daß es das Ammoniak sehr fest gebunden enthält. Durch Pumpen im Hochvakuum kann das die Dunkelfärbung verursachende Ammoniak hier erst dann entfernt werden, wenn man das Produkt auf 200° erwärmt. Man erkennt das Ende des Prozesses daran, daß der Rückstand eine rote Farbe annimmt.

Diese Reaktion verdient eine weitgehende Beachtung. Die Sachlage ist folgende: Bei der Einwirkung von Licht auf farblosen Phosphor unter Ausschluß von Wasser und Sauerstoff in Gegenwart von Ammoniak entsteht, wie bereits erwähnt, ein dunkelfarbiges Reaktionsprodukt. Nach der Entfernung des Ammoniaks bleibt ein gelber Körper zurück. Der Rückstand stellt, wie ich zeigen konnte, reinen Phosphor dar. Handelt es sich nun bei diesem gelben Phosphor um eine Modifikation? Wir kommen also zur Frage nach den allotropen Modifikationen des Phosphors. Trotz der vielen Studien über die Allotropie des Phosphors ist eine Klä-

---

1) H.Gruß: Dissertationsarbeit Berlin (1926).
2) A.Martos: Dissertationsarbeit Berlin (1930).

rung dieses interessanten Problems bisher nicht gelungen.

In den Lehrbüchern der anorganischen Chemie findet man folgende Phosphormodifikationen angegeben:

| | | |
|---|---|---|
| Farbloser Phosphor | | regulär |
| Farbloser Phosphor | | hexagonal |
| Hellroter Phosphor | nach | Schenk[3] |
| Hellroter Phosphor | nach | Wolf[4] |
| Dunkelroter Phosphor | nach | Schrötter[5] |
| Violetter (metallischer) Phosphor | nach | Hittorf[6] |
| Schwarzer Phosphor | nach | Bridgman[7]. |

Als wirkliche Phosphormodifikationen sicher gestellt sind die beiden farblosen, der dunkelrote Phosphor nach Schrötter sowie der schwarze nach Bridgman.

Der violette (metallische) Phosphor nach Hittorf ist schon von A. Stock[8] diskutiert worden. Stock fand, daß dieser Phosphor nur dann die schöne Kristallform zeigt, wenn er Blei enthält. Es scheint, daß das besondere Kristallisationsvermögen an die Anwesenheit von Blei geknüpft ist. Daher darf man den Hittorfschen Phosphor wohl kaum als eine selbständige Modifikation ansehen.

R. Schenk[9] stellt seinen roten Phosphor durch Kochen einer Lösung von farblosem Phosphor in Phosphortribromid her. Er sieht ihn darum als besondere Modifikation an, weil er die auffallende Eigenschaft zeigt, durch Ammoniak dunkel gefärbt zu werden. Wird diese Dunkelfärbung nun wirklich dadurch verursacht, daß hier eine besondere Phosphor-Modifikation vorliegt? Ist dieses Produkt identisch mit dem, das bei der Einwirkung von Licht auf farblosen Phosphor in Gegenwart von Ammoniak erhalten wird? R. Schenk machte diese Annahme. Allerdings war damals noch nicht bekannt, daß flüssiges Ammoniak mit reinem farblosem Phosphor in Abwesenheit von Wasser gar nicht reagiert. Man kannte nur die Reaktion, die durch die Gegenwart von Wasser verursacht wird. Man könnte das Problem in der Weise untersuchen, daß man

---

3) K. Schenk, B 35, 351 (1902).
4) L. Wolf, B 48, 1272 (1915).
5) Schrötter, Wien Acad. B I 130 (1848).
6) Hittorf, Pogg. Ann. 126 193 (1865).
7) Bridgman, Journ. am. Chem. Soc. 36, 1344 (1914).
8) A. Stock, B 42, 3510 (1910)
9) R. Schenk, s. 3). S. 6.

einen solchen roten Phosphor nach der Vorschrift von R. Schenk herstellt, jedoch unter Ausschluß von Wasser und Sauerstoff, und dann Ammoniak darauf einwirken läßt. Vielleicht würde sich dann die Reaktion andersartig gestalten. Diese Frage wurde von L. Wolf und K. Ristau [10] beantwortet. Es wurde überraschender Weise festgestellt, daß auch ein so hergestellter roter Phosphor mit Ammoniakgas eine dunkle Farbe annimmt. Aber das Ammoniak wird hier erst beim Pumpen auf Hochvakuum und Erwärmung auf mindestens 200° abgegeben und nicht bei Zimmertemperatur. Der zurückbleibende Rückstand nimmt nach dieser Behandlung eine dunkelrote Farbe an.

Es handelt sich hier nicht um einen ähnlichen Reaktionsvorgang, wie er sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf farblosen Phosphor abspielt. Das Verhalten zeigt eher Analogie mit dem Produkt, das aus Ammoniak und farblosem Phosphor in Gegenwart von Wasser erhalten wird. Mit diesen beiden Reaktionen will ich mich jetzt beschäftigen und einleitend die Frage diskutieren, was für Verbindungen bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phosphor entstehen können.

Am wahrscheinlichsten ist die Annahme, daß ein Körper gebildet wird, der aus Phosphor, Stickstoff und Wasserstoff besteht. Ich möchte daher alle bekannten Verbindungen diskutieren, die hier in Frage kommen könnten.

Zuerst möchte ich das Phospham $PN_2H$ besprechen. Es wurde von A. Besson [11] bei der Zersetzung der Verbindung $PCl_5 . 8\ NH_3$ bei langsamem Erhitzen als Rückstand erhalten.

W. Couldridge [12] kommt zu dem gleichen Produkt, indem er Ammoniak auf $P_3N_3Cl_3$ einwirken läßt. Da dieses Phospham ein weißer Körper ist, kann es mit meinem aus Phosphor und Ammoniak erhaltenen Produkt nicht identisch sein.

A. Joannis [13] erhält ein Phosphorimidamid $NH : P : NH_2$ durch Einwirkung von $PCl_3$-Dämpfen auf flüssiges Ammoniak bei - 78°. Zwischen 0° und 100° geht es in $P_2(NH)_3$ über. Da aber keinerlei Farben der Produkte angegeben sind, ist nicht anzunehmen, daß hier farbige Verbindungen vorlagen.

Jetzt bleiben noch die Produkte zu besprechen, die braun oder gelb gefärbt sind. C. Hugo [14] stellte ein Phosphoramid her $P(NH_3)_3$ durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak bei - 70° auf

---

10) L. Wolf: Habilitationsschrift (1925).
11) A. Besson: Compt. rend. 114 1264 (1892).
12) W. Couldridge: J. chem. Soc. 53, 398 (1888).
13) A. Joannis: Comt. rend. 139 365 (1904).
14) C. Hugo: Comt. rend. 141, 1235 (1906).

Phosphortribromid. Dieser Körper wird beschrieben als gelb und amorph. Er geht bei 0° in ein braunes Imid $P_2(NH)_3$ und Ammoniak über. In der Hitze zersetzt sich auch dieser Körper und zwar geht er im Vakuum bei 300° in einen rötlichen Körper über, der schließlich unvollständig in Phosphor und Stickstoff zerfällt. Die Zersetzungstemperatur liegt also wesentlich höher als bei meinem Körper.

A. S t o c k [15] nimmt die Entstehung einer schwarzen Verbindung der Zusammensetzung $P_2NH_3$ an bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf farblosen Phosphor. Er deutet die Reaktion wie folgt:

$$7\ P + 3\ NH_3 = 3\ P_2NH_2 + PH_3\ .$$

Dieser Reaktionsmechanismus trifft wohl kaum das Richtige. Bei der Versuchsanordnung nach S t o c k war für Ausschluß von Wasser nicht gesorgt. Das thermische Verhalten dieses dunklen Körpers ist ein ganz anderes, als des Produktes, das im wasserfreien System erhalten wurde. Das Wasser müßte daher auch in der Formel auftreten. S t o c k ließ Säuren auf das von ihm erhaltene als $P_2NH_2$ angesprochene Produkt einwirken, und erhielt einen gelben Körper:

$$2\ P_2NH_2 + H_2O = P_4O + 2\ NH_3\ .$$

Er soll identisch sein mit dem Michaelischen Suboxyd, da er in Natronlauge löslich ist und annähernd einen dem $P_4O$ entsprechenden Phosphorgehalt ergibt. Er wird durch Ammoniak auch wieder dunkel gefärbt.

R. S c h e n k [16] erhält bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf gewöhnlichen Phosphor, aber nicht unter Wasserausschluß, ein dunkelfarbiges Ammoniumsalz des festen Phosphorwasserstoffs $P_4H(NH_4)$, neben einem Phosphorimidamid $H_2N{\cdot}P{\cdot}NH$ und Entwicklung von Phosphin.

Keines dieser Produkte hat die Eigenschaft, bei Zimmertemperatur das Ammoniak wieder abzugeben und eine helle Farbe anzunehmen. Das Produkt aus reinem trocknen Ammoniak und reinem farblosen Phosphor muß daher ein anderer Körper sein.

Ich habe immer von dem Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf farblosen Phosphor gesprochen. Diese Ausdrucksweise gibt aber nicht die richtigen Verhältnisse wieder. H. G r u ß [17] und

---

15) A. Stock: B 36 1120 (1903).
16) R. Schenk: B 36, 4002 (1903).
17) H. Gruß: s. 1) S. 5.

A. Martos [18] betonen in ihren Arbeiten ausdrücklich, daß reiner farbloser Phosphor und Ammoniak nicht miteinander reagieren. Erst das durch Lichteinwirkung erhaltene Produkt ist reaktionsfähig. Durch Abdestillieren des Ammoniaks bei Zimmertemperatur vom dunklen Reaktionsprodukt erhält man nämlich keinen farblosen Phosphor wieder, sondern je nach den Reaktionsbedingungen einen gelb bis orange farbigen. Es drängt sich hier also die Frage auf, ob der reine, nicht mehr farblose Phosphor mit Ammoniak reagiert. Es könnte sich als Reaktionsträger auch um eine Verbindung des Phosphors mit Wasserstoff oder Stickstoff oder mit beiden handeln. Da ich diese Möglichkeit in den Kreis der Betrachtung ziehen muß, ist es notwendig, das Verhalten der Phosphorwasserstoffe zu diskutieren.

Einige Vorarbeiten sind in dieser Hinsicht schon gemacht.

A. Stock [19] gibt an,daß bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf festen Phosphorwasserstoff sich ein dunkler Körper bildet, der erst beim Erhitzen im Vakuum auf 200° sein Ammoniak abgibt und eine orangerote Farbe annimmt.

A. Martos [20] findet gleichfalls, daß bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf festen Phosphorwasserstoff im Bombenrohr das $P_4H_2$ mit Ammoniak reagiert. Es löst sich darin mit blutroter Farbe. Nach dem Abdestillieren des Ammoniaks und 1-stündigem Erhitzen auf 100°im Hochvakuum behielt der Phosphorwasserstoff seine dunkle Farbe.Ich fand diese Angaben bestätigt. Eine Bildung von festem Phosphorwasserstoff ist hiernach nicht anzunehmen.

Die gelben Suboxyde $P_2O$ und $P_4O$ zeigen ein ähnliches Verhalten. Auch diese reagieren mit flüssigem Ammoniak unter Bildung eines dunkel gefärbten Reaktionsproduktes,das erst über 200° Ammoniak abgibt und einen roten Rückstand hinterläßt. Es ist also nicht nur an und für sich ausgeschlossen, daß sauerstoffhaltige Körper bei dieser Reaktion (Einwirkung von trocknem Ammoniak auf farblosen Phosphor) entstehen,sondern auch die Reaktionsprodukte selber zeigen ein vollkommen abweichendes Verhalten.

Gasförmigem Ammoniak gegenüber verhalten sich die Produkte dagegen etwas anders, worüber nachstehende Tabelle Aufschluß gibt.

---

18) A.Martos: s.2) S.5.
19) A.Stock: B 42 2853 (1909).
20) A.Martos: s.2) S.5.

Tabelle I.

| Substanz | Farbe | + $NH_3$ - Gas | | + $NH_3$ - flüssig | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 Atm. | evakuiert | 1 Atm. | evakuiert |
| $P_2O$, $P_4O$ | gelb | braun | hellbraun | schw.-braun | schw.-braun |
| $P_4H_2$ | gelb | gelb | gelb | schw.-braun | schw.-braun |
| gelber P | gelb | braun | gelb | schw.-braun | gelb |

Wie ersichtlich, wird der feste Phosphorwasserstoff im Gegensatz zum gelben Phosphor - als solchen will ich das Produkt bezeichnen, das nach dem Abdestillieren des Ammoniaks zurückbleibt - durch gasförmiges Ammoniak braun gefärbt. Eine vollkommen analoge Farbe nimmt aber das Suboxyd an, dessen Bildung von vornherein ausgeschlossen erscheint. Trotzdem wurde die Reaktion studiert. Bei der Einwirkung von gasförmigem sowie flüssigem Ammoniak auf Suboxyd entstehen immer größere Mengen Phosphin. Dagegen bleibt die Bildung von Phosphin aus bei der Reaktion zwischen gasförmigem sowie flüssigem Ammoniak und farblosem Phosphor. Es besteht daher ein bedeutsamer Unterschied zwischen Suboxyden und gelbem Phosphor.

Trotzdem es auf Grund dieser Darlegungen von vornherein wenig wahrscheinlich erscheint, daß die Dunkelfärbung nicht durch eine Verbindung des Phosphors, sondern durch den elementaren Phosphor selber hervorgerufen wird, erschien es mir notwendig, den gelben Phosphor, der dieses eigenartige Verhalten zeigt, auf etwaigen Gehalt an Stickstoff zu untersuchen. Während bei der Einwirkung von Ammoniak auf Suboxyde wie auch auf festen Phosphorwasserstoff nach dem Waschen mit Wasser ein stickstoffhaltiges Produkt zurückbleibt, konnte im Gegensatz dazu in dem gelben Phosphor nicht die geringste Spur von Stickstoff nachgewiesen werden.

So bleibt als einzige Möglichkeit für die Erklärung der Braunfärbung, die bei der Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf gelben Phosphor auftritt, nur die Reaktion zwischen gelbem Phosphor und Ammoniak übrig. Ob es sich hier um eine chemische Verbindung oder um eine Adsorptionserscheinung handelt, konnte allerdings nicht entschieden werden.

Am leichtesten wäre diese Frage zu beantworten, wenn man die Dampfdrucke des Reaktionsprodukts mit Ammoniak in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgen könnte. Dazu benötigt man aber größere Mengen dieses gelben Phosphors, deren Herstellung mir nicht gelang. Der Grund hierfür ist folgender:

Wenn man nämlich den farblosen Phosphor in Gegenwart von Ammoniak bestrahlt, so wird nur die Oberfläche der Phosphorkristalle verändert. Es kommt also darauf an, eine möglichst große Oberfläche der Lichteinwirkung auszusetzen. Daher wurde anstatt des üblichen Reaktionsgefäßes eins mit größerer Oberfläche verwendet. Hierein destillierte ich den Phosphor, brachte Ammoniak darauf und ließ Licht einwirken. Dann destillierte ich das Ammoniak ab, sublimierte den farblosen Phosphor an eine andere Stelle des Gefäßes, brachte das Ammoniak wieder zurück und setzte die Apparatur mit den Reaktionskomponenten der Lichteinwirkung aus. Diesen Prozeß wiederholte ich mehrmals. Trotzdem gelang es mir aber nur, wenige mg des gelben Phosphors zu erhalten. Mit diesen geringen Mengen in dem großen Reaktionsgefäß war die Durchführung einer einfachen Dampfdruckbestimmung nicht möglich. Auch eine Überführung des gelben Phosphors, der fest an den Wänden haftet, in ein entsprechend kleineres Gefäß, erwies sich als undurchführbar. Die Voraussetzung für einen exakten Versuch wäre hierbei der Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit gewesen.

Orientierende Dampfdruckmessungen ließen keine Knicke im Kurvenverlauf erkennen. Die Wahrscheinlichkeit, daß es sich um eine Reaktion an der Oberfläche handelt, liegt auch aus diesem Grunde im Bereich der Möglichkeit.

Man kann mit Sicherheit annehmen, daß der durch Lichteinwirkung entstandene gelbe Phosphor eine besonders große Oberfläche hat, und daß diese große Oberfläche die Voraussetzung für das Zustandekommen von Reaktionen ist. H. F r e u n d l i c h und H. S c h u c h t [21] zeigten, daß das Adsorptionsvermögen eines Stoffes beim Übergang aus einer labilen amorphen in eine stabile kristallisierte Modifikation stark reduziert wird. Es erscheint sehr wahrscheinlich, daß bei der Einwirkung von Licht auf den gut kristallisierenden farblosen Phosphor primär ein labiles Produkt entsteht, das allerdings nicht amorph, sondern mikrokristallin ist. Die Bildung eines amorphen Körpers ist sehr unwahrscheinlich; alle Elemente sind im freien Zustand, soweit sie untersucht sind, kristallin. So konnte z.B. U. H o f m a n n vor kurzem auch den kristallinen Zustand der bisher für amorph angesehenen Kohle nachweisen.

Der rote Phosphor kann einwandfrei als kristallisiert angesehen werden. Vielleicht wird es einmal möglich sein, auf röntgen-

---

21) H. Freundlich und H. Schucht, Zeitschr.f.phys.Chemie 85,660 (1915).

ographischem Wege, die Kristallform des gelben Phosphors festzustellen.

An und für sich ist die Tatsache, daß durch einen Adsorptionsvorgang die Farbe im sichtbaren Gebiet verändert wird, überraschend und soweit mir bekannt, einzig dastehend. Daß optische Eigenschaften wie z.B. die Refraktion durch verschiedene Oberflächenbesetzung an Tonen geändert werden können, konnte M a r s h a l l [22] zeigen. Es erscheint daher nicht ausgeschlossen, daß durch den Adsorptionsvorgang die Farbe in einem an und für sich farbigen Körper im sichtbaren Gebiet verändert wird.

Kann man nun auf Grund dieses eigenartigen Verhaltens Ammoniak gegenüber den gelben Phosphor als eine besondere Modifikation ansehen, oder ist es auf den hochdispersen Zustand zurückzuführen? Mir selber erscheint die Möglichkeit, daß es sich hier um eine besondere Modifikation handelt, wahrscheinlicher.

Beim Übergang des farblosen Phosphors in den gelben Phosphor findet eine sehr starke Schrumpfung statt und außerdem ein Übergang in eine in allen Lösungsmitteln unlösliche Form. Die durch vorsichtige Belichtung von farblosem Phosphor erhaltenen bernsteingelben, vollkommen durchsichtigen Kristalle enthalten den gelben Phosphor vielleicht in kolloidaler Verteilung. Sehr rasch werden aber die Kristalle trübe, der gelbe Phosphor geht vom Gel in das Sol über und kristallisiert. Bei der weiteren Belichtung oder Erwärmung geht der gelbe Phosphor in den roten über. Die verschiedenen gegenseitigen Mengenverhältnisse des gelben und roten Phosphors bedingen nun das Auftreten der verschiedenen Farben, die von zitronengelb bis dunkelrot beobachtet wurden.

Auch der hellrote Phosphor nach L. W o l f [23] stellt dann eine Zwischenstufe dar in dem Sinne, daß die allmähliche Dunklerfärbung des Phosphors dadurch zu erklären ist, daß je nach den vorhandenen gegenseitigen Mengen von gelbem und rotem Phosphor - die unbegrenzt ineinander löslich sind - sich feste Lösungen oder Mischkristalle bilden.

Im Zusammenhang mit den hier entwickelten Anschauungen muß ich mich mit einem gelben Produkt befassen, das N a p o l i [24] beschrieben hat und als besondere Modifikation des Phosphors ansieht. N a p o l i arbeitete nicht unter Ausschluß von Feuchtigkeit, sondern unter Wasser. Auch hatte er keinen reinen Phosphor. Es ist ja bekannt, wie verwickelt derartige Reaktionen

---

22) Marshall: Transactions of the Ceramic Soc. 1931, 90.
23) L.Wolf: B 48, 1272 (1915).
24) Napoli: Compt.rend. 25, 369 (1847).

sind und wie vielerlei Produkte dabei entstehen können. Auf derartige Weise dargestellte Körper halten das Ammoniak in analoger Weise gebunden wie die Suboxyde, sodaß der N a p o l i sche gelbe Körper als Modifikation abzulehnen ist.

Auch der S c h e n k sche [25] rote Phosphor stellt sicher keine selbständige Modifikation dar. Er hält, wie L.W o l f und K. R i s t a u [26] zeigen konnten, im Gegensatz zum gelben Phosphor das Ammoniak sehr fest gebunden. Die starke Reaktionsfähigkeit Ammoniak gegenüber ist nicht auf den elementaren Phosphor selbst zurückzuführen, sondern auf das Brom, dessen Gehalt im roten Phosphor nach S c h e n k ca. 10 % beträgt. Es ist naheliegend zu vermuten, daß vielleicht eine ähnliche Bindung vorliegt wie bei den Suboxyden. Der Träger der Reaktion wäre dann eine bisher nicht isolierte Phosphor - Brom - Verbindung, die für das Verhalten Ammoniak gegenüber verantwortlich ist. - Nach meiner Ansicht existieren folgende Phosphormodifikationen:

Lösliche Phosphormodifikationen (löslich in allen Lösungsmitteln):

Farbloser Phosphor, regulär
Farbloser Phosphor, hexagonal

Unlösliche Phosphormodifikationen:

Gelber Phosphor, Roter Phosphor, Schwarzer Phosphor.

## II. Über das chemisch reine Phosphortrioxyd.

Bei den Untersuchungen über die Allotropie des Phosphors, über die im ersten Teil dieser Arbeit berichtet wurde, mußten auch im Zusammenhang damit die Eigenschaften der Suboxyde behandelt werden. Ich hatte so Gelegenheit, mich mit den Suboxyden zu beschäftigen.

Die Suboxyde des Phosphors entstehen teils bei der Einwirkung von Wasser auf Phosphortrioxyd, teils muß ihre Bildung entgegen den bisher geltenden Anschauungen auch bei der thermischen Zersetzung der Oxyde des Phosphors angenommen werden.

Die Lichtbeständigkeit des Phosphortrioxyds beschreiben T h o r p e und T u t t o n [27] erstmalig. Sie berichten, daß das von ihnen dargestellte Phosphortrioxyd nicht lichtbeständig

---

25) R.Schenk: s.3), S.6.
26) L.Wolf: s.10), S.7.
27) Thorpe und Tutton: Journ.chem.Soc. 57 547 (1890).

ist. Diese Annahme teilen übrigens auch viele Jahre später H. Biltz und A. Groß[28]. Eingehend studierte neuerdings C.C. Miller[29] diese Reaktion. Sie setzte das nach dem Verfahren von Thorpe und Tutton dargestellte Phosphortrioxyd der Lichteinwirkung aus und erhielt dabei eine Ausscheidung eines roten Körpers, den sie als roten Phosphor ansieht. Sie nimmt als Ursache der Verfärbung im Licht ausschließlich die Umwandlung des farblosen Phosphors in den roten Phosphor an. Diese Annahme schien mir wenig wahrscheinlich. L. Wolf[30/31] und seine Mitarbeiter fanden nämlich, daß bei der Einwirkung von Wasser auf Phosphortrioxyd bei Zimmertemperatur ein gelbes Reaktionsprodukt (auch im Dunkeln) entsteht, das als Phosphorsuboxyd identifiziert wurde. Ein auf diesem Wege gewonnenes Präparat benutzte ich für meine im ersten Kapitel des experimentellen Teiles beschriebenen Untersuchungen.

Und nun zur <u>thermischen Zersetzung</u> des Phosphortrioxyds.

Wenn man Phosphortrioxyd erhitzt, entsteht nach Thorpe und Tutton[32] bei Temperaturen des siedenden Schwefels Phosphortetroxyd und roter Phosphor, nach West[33] bei 200 - 250° Kristalle von Phosphortetroxyd und ein roter Rückstand, nach C.C. Miller[34] bei 300° im Vakuum Phosphortetroxyd und rote und gelbe Produkte. Dieser rote Körper wurde von den genannten Forschern übereinstimmend als roter Phosphor angesprochen. Mir erschien diese Annahme irrig. Die Wahrscheinlichkeit, daß bei dieser Reaktion Suboxyde gebildet werden, erschien mir viel größer.

Um diese offen stehenden Probleme zu klären, beschäftigte ich mich mit Untersuchungen über die Lichteinwirkung auf Phosphortrioxyd und mit seiner thermischen Zersetzung.

Als Ausgangsmaterial für meine Untersuchungen diente vollkommen reines Phosphortrioxyd; ein Verfahren zur Darstellung eines solchen reinen Trioxyds beschreibt C.C. Miller[35]. Ich habe dieses Verfahren deshalb nicht angewandt, weil C.C. Miller mit Lösungsmitteln arbeitete oder Fetthähne gebrauchte. Mir lag daran, alle Fehlerquellen auszuschalten und mit wirklich

---

28) H.Biltz und A.Groß: B <u>52</u> 762 (1919).
29) C.C.Miller: Journ.chem.Soc.L. (1918) 1847.
30) L.Wolf, E.Kalaehne und H.Schmager: B <u>62</u>, 1441 (1929).
31) L.Wolf, W.Jung, M.Tschudnowsky: B <u>65</u> 488 (1932).
32) Thorpe und Tutton siehe 27) S.13.
33) West: Journ.chem.Soc. <u>81</u> 923 (1902).
34) C.C.Miller: siehe 29) S.14.
35) C.C.Miller: siehe 29) S.14.

vollkommen reinem Trioxyd zu arbeiten. Ich konnte auch nicht entscheiden, ob das von C.C. M i l l e r hergestellte Phosphortrioxyd wirklich vollkommen lichtbeständig war.

Nach meinen Erfahrungen tritt bei einem weitgehend gereinigten Phosphortrioxyd nur in sehr starkem Sonnenlicht eine Verfärbung auf und darauf folgend eine Ausscheidung geringer Mengen eines dunkeln Körpers. C.C. M i l l e r [36] setzte ihr Phosphortrioxyd aber, wie aus ihrer Arbeit hervorgeht, nur der Einwirkung des Lichtes in einem sehr hellen Laboratorium ("well lit laboratory")[37] aus. Sie nimmt an, daß das gewöhnliche Phosphortrioxyd nur darum im Licht gerötet wird, weil der darin gelöst enthaltene farblose Phosphor in roten verwandelt wird. Diese Erklärung schien mir nicht ausreichend. Eigentlich müßte es dann doch möglich sein, durch genügend langes Bestrahlen die gesamte Menge des farblosen Phosphors auf einmal in roten Phosphor zu verwandeln. Dies ist nicht der Fall. Der rote Phosphor setzt sich in Form von Flocken am Boden der Trioxyd-Schmelze ab, scheidet also aus einem eventuellen Gleichgewicht aus. Es steht daher dem Verlauf einer vollkommenen Reaktion in einer Richtung nichts im Wege. Die beobachtete Reaktion war im vorliegenden Falle immer die folgende:

Bei einer noch so langen Belichtung konnte niemals die Reaktion zu Ende geführt werden, immer wieder schied sich nach dem Überführen in ein neues Gefäß frischer Niederschlag aus. So trat z. B., nachdem ich mehrere Monate Phosphortrioxyd im Sonnenlicht in einem Rohr bestrahlte und nicht die geringste Zunahme des roten Bodenkörpers mehr feststellen konnte und das Phosphortrioxyd in ein anderes Gefäß destillierte, nach kurzer Bestrahlung im Sonnenlicht wieder eine Verfärbung des für rein angesehenen Phosphortrioxyds ein. Die Verfärbung konnte nicht ausschließlich von der Umwandlung des farblosen Phosphors in roten Phosphor herrühren. Ich vermutete vielmehr, daß außer der Umwandlung des farblosen Phosphors in den roten noch eine zweite Reaktion parallel geht. Ich nahm an, daß das Wasser bei diesem Vorgang eine gewisse Rolle spielt, das, trotz gründlichen Abheizens der Apparatur, als Haut an der Oberfläche der Gefäße sitzt.

Wenn die Annahme von C.C. M i l l e r richtig wäre, daß die Rötung des Trioxyds im Licht nur dadurch eintritt, daß farbloser Phosphor in roten umgewandelt wird, so müßte sich reiner 100%iger

---

36) C.C.Miller: siehe 29) S.14.
37) C.C.Miller: Journ.chem.Soc. (1928) 1859.

Phosphor ausscheiden. Ist meine Annahme richtig, - spielt also das Wasser eine Rolle - so scheiden sich auch Suboxyde aus, und der ausgeschiedene rote Körper enthält dann weniger als 100 % Phosphor. Der Versuch entschied für meine Annahme.

Ich arbeitete unter vollkommenem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit. Das Phosphortrioxyd destillierte ich in der im praktischen Teil beschriebenen Apparatur von einem Rohr in das nächste und untersuchte nachher den im Rohr zurückgebliebenen roten Rückstand. Die Analysen ergaben stets weniger als 100 % Phosphor.

Die Zahlen sind folgende:

89,8 % P
92,4 % P
94,8 % P

Wie zu erwarten, besitzt das erste Produkt den geringsten Phosphorgehalt. Mit fortdauernder Belichtung nimmt der Phosphorgehalt zu. Dies ist ein sicherer Beweis dafür, daß zwei Reaktionen nebeneinander laufen. Teils findet - und zwar wahrscheinlich am Anfang - tatsächlich die Umwandlung des farblosen Phosphors in den roten statt. Es tritt aber noch eine ganz andere Reaktion ein. Diese spielt anfänglich eine wesentliche Rolle. Sie wird hervorgerufen durch die geringen Mengen Wasser, die bei der Darstellung des Phosphortrioxyds nach keinem der bekannten Verfahren zu vermeiden waren. Diese Spuren von Wasser bilden mit dem Phosphortrioxyd phosphorige Säure und diese reagiert dann, wie L. Wolf, E. Kalaehne und H. Schmager [38] gefunden haben, mit überschüssigem Phosphortrioxyd unter Bildung eines gelben Körpers weiter. Nach L. Wolf, W. Jung und M. Tschudnowsky [39] stellt der gelbe Körper Phosphorsuboxyd dar. Es wird für diesen Vorgang folgender Reaktionsverlauf angenommen:

$$P_2O_3 + 3\ H_2O = 2\ H_3PO_3$$

$$2\ H_3PO_3 + P_2O_3 = P_2O + 2\ H_3PO_4$$

Die Reaktion zwischen Wasser und Phosphortrioxyd geht sehr langsam vor sich, besonders dann, wenn wenig Wasser zugegen ist. Läßt man Licht immer weiter einwirken, so nimmt die Menge des ausgeschiedenen Körpers ab. Die Mengen werden unwägbar. Ich mußte mich in diesen Fällen darauf beschränken (d - g) die gesamten

---

38) L.Wolf, E.Kalaehne, H.Schmager siehe 30) S.14.
39) L.Wolf, W.Jung, M.Tschudnowsky siehe 31) S.14.

ausgeschiedenen Phosphormengen colorimetrisch zu bestimmen.

Tabelle II.

| Rohr Nr. | Belichtgs.-dauer | Jahreszeit | Methode zur Best.d.P. | ausgeschiedene mg P |
|---|---|---|---|---|
| a | | | Lorenz | ca. 20 |
| b | | | " | ca. 10 |
| c | | | " | ca. 5 |
| d | 104 Std. | 17.VI.-27.VI. | Fiske und Subbarow[41] | 0,57 |
| e | 140 Std. | 28.VI.-18.VII. | " | 0,24 |
| f | 185 Std. | 25.VII.-1.VIII; 1.XI.-30.I. | " | 0,07 |
| g | 214 Std. | 1.II.-13.III; 19.IV.-20.IV. | " | 0,06 |

Auch bei gleich intensiver Bestrahlung nimmt, wie aus Tabelle II ersichtlich, die Menge des ausgeschiedenen roten Körpers, wie aus Versuch d (104 Std. Junisonne) und e (140 Std.Julisonne) hervorgeht, ab. Allmählich konvergiert die Menge des ausgeschiedenen Rückstandes einem konstanten Wert zu. Ist nun für diese geringen Mengen der Vorgang der Umwandlung des farblosen Phosphors in roten oder eine Reaktion des Phosphortrioxyds mit der Wasserhaut des Glases verantwortlich?

Ich komme so zu der Frage, was denn überhaupt bei der Einwirkung der Sonne auf Phosphortrioxyd geschieht.

Die experimentellen Befunde sprechen für die einleitend gemachte Annahme,daß bei der Lichteinwirkung auf Phosphortrioxyd außer der Umwandlung des farblosen Phosphors in den roten auch die Reaktion von Phosphortrioxyd und Wasser eine Rolle spielt. Es erweckt den Eindruck, als wenn am Beginn der Reaktion die Hauptmenge Wasser verbraucht würde und nur geringe Mengen des farblosen Phosphors in roten Phosphor verwandelt würden. Dann folgt eine Periode, in der hauptsächlich diese Umwandlung eine Rolle spielt. Sie geht ziemlich langsam vor sich und zwar aus folgendem Grunde:Setzt man festes Phosphortrioxyd der Einwirkung der Sonne aus, so werden nur die an der Oberfläche befindlichen farblosen Phosphormoleküle in roten Phosphor verwandelt. Dieser verhindert dann den Zutritt des Lichts zum Innern der Kristalle,

---

41) Fiske u.Subbarow: Journ.of biological Chem. 66 375.

so daß immer nur geringe Mengen von farblosem Phosphor umgewandelt werden können. Läßt man dagegen auf die Lösung von farblosem Phosphor in geschmolzenem Trioxyd das Licht einwirken, so geht diese Lichteinwirkung viel schwerer vor sich, als wenn die Substanz in festem Zustand vorliegt. Es handelt sich hier sicher um eine Analogie, wie sie aus der Farbstoffchemie bekannt ist. Die Triphenylmethanfarbstoffe sind außerordentlich lichtunecht, wenn sie in fester Form bestrahlt werden. Dagegen sind die Lösungen dieser Farbstoffe in hohem Maße lichtecht. Es kann sich hier um einen ähnlichen Fall handeln, indem das Licht nur dann seine Wirksamkeit gut ausüben kann, wenn der Phosphor in festem Zustand vorliegt.

Wenn man also festes Phosphortrioxyd dem Licht aussetzt und immer wieder umschmilzt, muß man schließlich zu einem Produkt gelangen, das frei von farblosem Phosphor ist. Wie ich oben bereits erwähnt habe, zeigt ein solches Phosphortrioxyd, das selbst dem stärksten Sonnenlicht wochenlang ausgesetzt war, - also keinen farblosen Phosphor mehr enthalten sollte - nach der Überführung in ein frisches Gefäß Spuren eines gelb bis rotgefärbten Stoffes. Diese Neuausscheidung trat nach 2 - 3 tägigem Belichten ein, obgleich im alten Gefäß keine Zunahme einer Abscheidung mehr festzustellen war. Es muß sich daher hier um einen anderen Vorgang handeln. Farbloser Phosphor kann, da keiner mehr vorhanden ist, nicht in den roten verwandelt werden, es muß demzufolge mit dem Phosphortrioxyd ein Stoff reagieren, der im neuen Gefäß vorhanden sein muß. Diese Reaktion ist die Ursache der beobachteten geringen konstanten Ausscheidungen bei jedem neuen Belichtungsversuch. Wahrscheinlich befördert das Sonnenlicht die Reaktion zwischen Phosphortrioxyd und der Wasserhaut des Glases.

Für den theoretischen Beweis des Reaktionsverlaufes zwischen Phosphortrioxyd und der Wasserhaut des Glases kann man von der Voraussetzung ausgehen, daß der Umsatz nach den schon oben aufgestellten folgenden Gleichungen verläuft:

$$P_2O_3 + 3\ H_2O = 2\ H_3PO_3$$

$$2\ H_3PO_3 + P_2O_3 = 2\ H_3PO_4 + P_2O\ .$$

Man braucht also auf 3 Mol $H_2O$ 4 Atome P.

Es soll nun untersucht werden, ob die gebildete Phosphormenge des nicht flüchtigen nach dem Abdestillieren des Phosphortrioxyds zurückbleibenden Rückstands in Beziehung steht zu der

Wassermenge, die man sich an der Oberfläche des Glases adsorbiert vorstellen kann.

Die Gesamtoberfläche des Reaktionsgefäßes läßt sich nicht genau bestimmen, weil das Glas nicht eben ist und weil die Oberfläche als quasi schwammig bezeichnet werden muß. Es ist dann zu erwarten, daß sich nicht eine solche Wassermenge errechnet, die einer monomolekularen Schicht entspricht, sondern daß man ein gewisses Vielfaches als Ergebnis erhält.

Durch nachstehende Rechnung soll untersucht werden, ob größenordnungsmäßig die Gesamtoberfläche des Glases mit der umgesetzten Reaktionsmenge in Einklang zu setzen ist.

Die Wassermenge einer monomolekularen Schicht, die das Reaktionsgefäß bedeckt, errechnet sich nach folgender Formel:

$$\frac{\text{Oberfläche} \cdot \text{Molekulargewicht}}{\text{Loschmidtsche Zahl} \cdot \text{Fläche des Moleküls}} = \text{Menge.}$$

Die Oberfläche wurde bestimmt zu 130 $cm^2$

Molekulargewicht des Wassers : 18

Loschmidtsche Zahl : $6{,}06 \cdot 10^{23}$

Fläche des Wassermoleküls : $(30{,}9 \cdot 10^{-9})^2$

Um die Oberfläche eines Wassermoleküls zu berechnen, wurde die von W.D. H a r k i n s und H.M. L a n g h l i n[42] angegebene Zahl verwendet und entsprechend der Annahme von H a r k i n s und L a n g h l i n die Wassermoleküle als Kuben angenommen.

Setzt man diese Zahlen ein, so erhält man eine Wassermenge von 0,0041 mg.

Aus der gebildeten Phosphormenge (0,06 mg) des Phosphorsuboxyds errechnet sich eine Wassermenge von 0,0261 mg.

Es wurde also die 6 bis 7 fache Wassermenge zur Reaktion verbraucht, ein Ergebnis, das den Erwartungen vollkommen entspricht.

Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß man diese Methode, die Wasserhaut des Glases zu entfernen, anwenden kann, wenn man wasserfrei arbeiten will. Allerdings darf dann das gebildete und nicht abdestillierbare Phosphorsuboxyd für die vorzunehmenden Reaktionen nicht stören.

Abgesehen von dem theoretischen Beweis können noch weitere experimentelle Belange angeführt werden, daß die Wasserhaut bei dieser besprochenen Reaktion verantwortlich ist.

Erstens setzt die Reaktion immer an der Glaswand ein. Hier

---

42) W.D. Harkins u. H.M. Langhlin. Journ. Am. Chem. Soc. 47 2082 (1925).

bilden sich die Reaktionszentren aus und können deutlich als Wandreaktion erkannt werden.

Auch folgende Erscheinung beweist die ausschlaggebende Rolle des Wassers: Ich brachte zu ganz reinem Phosphortrioxyd Wasser sowohl in Spuren als auch in geringen Mengen. Je nach der Wassermenge erhielt ich nun eine kleinere oder größere Ausscheidung.

Auch soll es nicht unerwähnt bleiben, daß alle durch Lichteinwirkung erhaltenen, aus dem Phosphortrioxyd ausgeschiedenen Körper durch Ammoniak-Wasser dunkel gefärbt werden. Ebenfalls konnte nebenher Phosphorsäure stets nachgewiesen werden.

Der Schmelzpunkt des reinen Phosphortrioxyds wurde zu 23,6° bestimmt. Er liegt um 0,2° tiefer, als ihn C.C. M i l l e r [43] angibt. Dieser Unterschied ist vielleicht dadurch bedingt, daß für die Bestimmung verschiedene Versuchsanordnungen gewählt waren. Ich verwendete, um unter Luft- und Wasserausschluß arbeiten zu können, die Methode nach N e r n s t. Bei C.C.M i l l e r ist keine Versuchsanordnung angegeben.

Das auf dem oben beschriebenen Weg erhaltene ganz reine Phosphortrioxyd verwandte ich dazu, das thermische Verhalten dieses Stoffes zu untersuchen. Die Angaben in der Literatur hierüber sind spärlich.

T h o r p e und T u t t o n [45] erhitzten Phosphortrioxyd unter Kohlensäure auf 280 - 300° und erhielten ein Sublimat von Phosphortetroxydkristallen und einen roten Rückstand.

Bei Temperaturen des siedenden Schwefels (444°) sollte eine vollkommene Zersetzung stattgefunden haben, für die sie die folgende Gleichung angeben:

$$2\ P_4O_6 = 3\ P_2O_4 + P_2$$

W e s t [46] erhitzte ebenfalls Phosphortrioxyd unter Kohlensäure einige Tage auf 200 - 250° und erhielt ein karminrotes Produkt. Dieses destillierte er im Vakuum und gibt an, Phosphor und Phosphortetroxydkristalle erhalten zu haben, des weiteren einen braunschwarzen Rückstand, den er nicht weiter untersuchte.

C.C. M i l l e r [47] erhielt bei der Destillation im Vakuum bei 300° neben Phosphortetroxydkristallen rote und gelbe Produkte.

---

43) C.C.Miller: siehe 29) S.14.
45) Thorpe und Tutton: siehe 27) S.13.
46) West: siehe 33) S.14.
47) C.C.Miller: siehe 29) S.14.

Die thermische Zersetzung des Phosphortrioxyds interessierte mich deswegen, weil bei diesem Prozeß übereinstimmend mit den oben genannten Forschern neben den Phosphortetroxydkristallen immer rote und gelbe Produkte beschrieben werden, die als Phosphor angesehen wurden. Sie wurden nicht weiter untersucht. Mit gewissen Einschränkungen kann ich diesen Angaben zustimmen. Ich fand auch, daß Phosphortetroxyd entsteht, aber nicht erst bei 300°. Die Zersetzung des Phosphortrioxyds setzt schon bei 190° ein. Auch kann ich die Angaben, daß der Rückstand aus rotem Phosphor besteht, nicht bestätigen. Es handelt sich vielmehr hier um ein Gemenge von rotem Phosphor und Suboxyden. Die Analysen ergaben immer einen Phosphorgehalt von 90 - 92 % ($P_2O$ = 80 %, $P_4O$ = 89,6 %). Es liegt hier also ein Gemenge von $P_4O$ und rotem Phosphor vor. Diese Tatsache ist auf folgenden Umstand zurückzuführen:

Primär wird $P_2O$ gebildet, das aber bei höheren Temperaturen unbeständig ist. L. W o l f und M. T s c h u d n o w s k y [48] fanden, daß bei 80° $P_2O$ einigermaßen beständig ist. Beim Erhitzen auf 300° nähert sich der Phosphorgehalt allmählich dem des $P_4O$. Der Vorgang geht in der Weise vor sich, daß eine innere Disproportionierung stattfindet. Ein Molekül oxydiert sich dabei auf Kosten des anderen. W o l f und T s c h u d n o w s k y geben folgendes Schema an:

$$\left.\begin{aligned} &H_3PO_3 + P_2O_3 \rightarrow H_3PO_4 + P_2O \quad (40^\circ)\\ &x\ P_2O \rightarrow P_4O + P_2O_5 \quad (80 - 300^\circ)\\ &x\ P_4O \rightarrow P + P_2O_5 \quad (360^\circ)\end{aligned}\right\} \text{ je 6-stündiges Erhitzen}$$

Der wesentliche Unterschied dieser Auffassung gegen die bisherigen ist, daß bei der Bildung von Phosphortetroxyd aus Phosphortrioxyd nicht reiner roter Phosphor, sondern zuerst Suboxyde entstehen. Diese Behauptung wurde auf folgende Weise bewiesen:

Ich nahm die thermische Zersetzung des Trioxyds bei rund 200° vor und erhitzte etwa 20 Stunden. Bei dieser Temperatur ist das $P_2O$, dessen Bildung primär angenommen werden muß, absolut unbeständig. Es wird, wie aus der obigen Aufstellung ersichtlich ist, bei Temperaturen von 80 - 300° in $P_4O$ und Phosphorpentoxyd verwandelt. Nach Angaben von L. W o l f und M. T s c h u d n o w s k y sind nach 6-stündigem Erhitzen auf 200° schon mehr als 50 % in $P_4O$ verwandelt. Es ist daher anzunehmen, daß nach 20 stündigem

---

48) L. Wolf und M. Tschudnowsky. Private Mitteilung.

Erhitzen auf 200° kein $P_2O$ mehr vorhanden sein wird.

Um die Phosphortetroxydkristalle von den roten Rückständen zu trennen, mußte ich bei der Destillation im Hochvakuum eine Temperatur von 240° verwenden. Der Destillationsrückstand hatte nach Entfernung des gebildeten Phosphorpentoxyds einen Phosphorgehalt von rund 95 %. Er bestand demnach aus Suboxyd $P_4O$ und rotem Phosphor. Man darf wohl annehmen, daß dieser rote Phosphor aus der thermischen Zersetzung des $P_4O$ stammt.

Aller Wahrscheinlichkeit nach verläuft die thermische Zersetzung des Phosphortrioxyds in der Weise, daß 3 Mol Phosphortrioxyd nach folgender Gleichung zerfallen:

$$3\ P_2O_3 = 2\ P_2O_4 + P_2O\ ,$$

das gebildete $P_2O$ zerfällt unter den gegebenen Bedingungen weiter in $P_4O$ und Phosphorpentoxyd, und das $P_4O$ in Phosphor und Phosphorpentoxyd. Entsprechend dieser Annahme konnte ich im Restgemenge nachweisen: Phosphortetroxyd, roten Phosphor, $P_4O$ und Phosphorpentoxyd.

Die erhaltenen Phosphortetroxydkristalle sind auf Grund der Analysen identisch mit denen, die C.C. M i l l e r [49] durch Oxydation von Phosphortrioxyd erhalten hat. Das erhaltene Phosphortetroxyd ist in einem Gemisch von Äther-Alkohol glatt löslich. Dieser Befund steht nicht im Einklang mit den Angaben von C.A. W e s t [50], nach denen Phosphortetroxyd sich in einer Mischung von Äther-Alkohol nicht klar löst.

In Wasser löst sich Phosphortetroxyd unter Erwärmung. Man erhält eine klare Lösung, die aber nicht, wie C.A. W e s t angibt, nach Phosphin riecht, noch konnte ich ein "hissing sound" beim Lösen wahrnehmen. Ich konnte die gleichen Beobachtungen machen, wenn ich mit unreinen Präparaten arbeitete. Wenn man Phosphortetroxyd einmal destilliert, so erhält man neben den Kristallen eine Abscheidung einer weißen und einer gelblichen Substanz, die bei erneuter Sublimierung zurückbleibt. Führt man die Lösungsversuche mit der nur einmal destillierten Substanz aus, so kann man die gleichen Nebenerscheinungen wahrnehmen, wie sie von C.A. W e s t beschrieben werden.

Bisher stand kein Verfahren zur Verfügung, um analytisch Phosphorsäure, phosphorige Säure, unterphosphorige Säure und Unterphosphorsäure nebeneinander zu bestimmen. Von besonderem Inter-

---

49) C.C.Miller: Proc.roy.Soc.Ed.46, 239 (1927).
50) C.A.West: siehe 33) S.14.

esse ist die Feststellung, ob bei der Einwirkung von Wasser auf Phosphortetroxyd Phosphorsäure und phosphorige Säure oder Unterphosphorsäure gebildet wird. Mit Hilfe des analytischen Verfahrens von L. W o l f und W. J u n g [51] konnte ich feststellen, daß die Einwirkung von Wasser auf Phosphortetroxyd nach folgendem Schema verläuft:

$$P_2O_4 + 3\ H_2O = H_3PO_4 + H_3PO_3\ ,$$

daß also Phosphorsäure und phosphorige Säure gebildet werden. Auf Grund orientierender qualitativer Versuche machten T h o r p e und T u t t o n [52] sowie C.A. W e s t [53] die gleiche Annahme.

Über das thermische Verhalten des Phosphortetroxyd ist bisher nichts bekannt. Die Zersetzung beginnt, wie ich feststellen konnte, bei 290°. Die Zersetzungstemperatur liegt also um 100° höher als die des Phosphortrioxyds (190°).

Das Phosphortetroxyd disproportioniert bei der thermischen Zersetzung in gleicher Weise wie das Phosphortrioxyd. Es entstehen hier auch Phosphorsuboxyde als Zersetzungsprodukte, allerdings kann man sie nicht fassen, da sie bei diesen Temperaturen nicht mehr beständig sind. Als einzigste Zersetzungsprodukte treten darum hier auf: roter Phosphor und Phosphorpentoxyd. Der rote Phosphor verdankt seine Entstehung der thermischen Zersetzung des $P_4O$.

Durch diese und die von anderen durchgeführten Untersuchungen erscheinen unsere Kenntnisse über die Oxyde des Phosphors einigermaßen abgeschlossen. Es ist so möglich geworden, die genetischen Beziehungen der Oxyde des Phosphors in übersichtlicher Weise darzustellen.

L. W o l f, E. K a l a e h n e und H. S c h m a g e r [54] untersuchten die Bildungsweise des Phosphortrioxyds und Phosphorpentoxyds, C.C. M i l l e r [55] die Oxydation vom Phosphortrioxyd zum Phosphortetroxyd. L. W o l f, W. J u n g und M. T s c h u d n o w s k y [56] haben den Einfluß von Wasser auf Phosphortrioxyd und die thermische Zersetzung der Suboxyde studiert. Ich berichtete über die thermische Zersetzung des Phosphortrioxyds und Phosphortetroxyds.

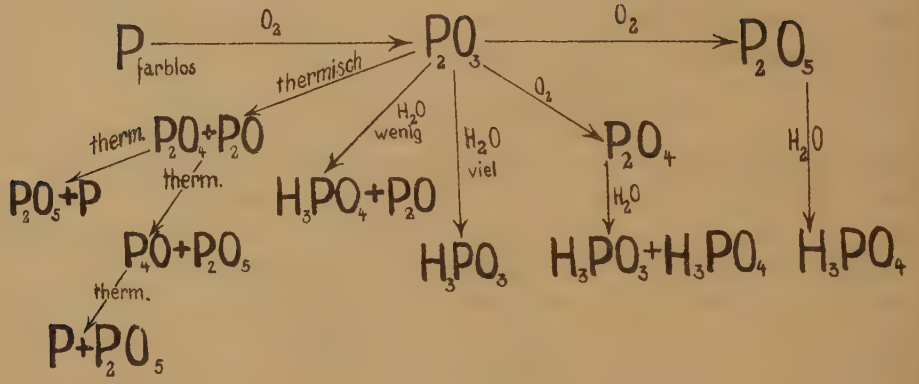
Faßt man diese Ergebnisse zusammen, so kann man folgendes

---

51) L.Wolf und W.Jung: Zeitschr.f.anorg.Chemie 201, 353.
52) Thorpe und Tutton: Journ.chem.Soc. 49, 833 (1886).
53) C.A.West: siehe 33) S.14.
54) L.Wolf, E.Kalaehne, H.Schmager: siehe 30) S.14.
55) C.C.Miller: siehe 49) S.22.
56) L.Wolf, W.Jung und M.Tschudnowsky: siehe 31) S.14.

Schema aufstellen:

Tabelle III.




## Beschreibung der Versuche.

### I. Über die Allotropie des Phosphors.

Für meine Versuche benötigte ich reines Ammoniak, reinen farblosen Phosphor, Phosphorsuboxyd und festen Phosphorwasserstoff.

Im folgenden soll zuerst die Darstellung des reinen Ammoniaks beschrieben werden, daran anschließend die Versuche mit den einzelnen angeführten Stoffen.

#### 1. Darstellung des Ammoniaks.

Das reine und trockene Ammoniakgas wurde aus Ammoniumchlorid und Natriumhydroxyd nach A. M a r t o s [57] durch wiederholte fraktionierte Destillation im Hochvakuum hergestellt. Die Reinheit wurde durch Tensionsmessungen bestimmt.

Tensionen des reinen Ammoniaks nach H e n n i n g und K u ß [58]

| Temp. | - 57. | - 58. | - 59. | - 60. | - 61. | - 62. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| mm Hg | 199,9 | 187,5 | 175,8 | 164,7 | 154,2 | 144,2 |
| Temp. | - 63. | - 64. | - 65. | - 66. | - 67. | - 68. |
| mm Hg | 134,8 | 125,9 | 117,5 | 109,5 | 102,9 | 95,0. |

57) A.Martos: Dissertationsarbeit Berlin (1930).
58) Henning und Kuß: B 54 1119 (1921).

Tensionen des dargestellten Ammoniaks.

Tabelle IV.

| 1. Darstellung | | 2. Darstellung | |
|---|---|---|---|
| Temp. | mm Hg | Temp. | mm Hg |
| - 65 | 117 | - 59 | 175 |
| - 65,5 | 114 | - 59,1 | 174,5 |
| - 65,5 | 114,5 | - 59,1 | 174 |
| - 65,5 | 114 | - 61,9 | 145 |
| - 66 | 110 | - 62,1 | 143 |
| - 66,2 | 108,5 | - 62,5 | 141 |
| - 66,7 | 104 | | |

Da zwischen 60 und 66°die Tensionen mit denen von H e n n i n g und K u ß übereinstimmen, wurde für die weiteren Arbeiten das Toluol-Thermometer mit diesem reinen Ammoniak geeicht.

Eichung des Thermometers.

Tabelle V.

| Temp. | abgelesene mm Hg | mm Hg n.H.u.K.+) | Abweichung in mm |
|---|---|---|---|
| - 55,5 | 217,7 | 216,5 | + 1,2 |
| - 57,4 | 193,6 | 194,9 | - 1,3 |
| - 58,3 | 184,1 | 184,0 | + 0,1 |
| - 59,3 | 171,0 | 172,4 | - 1,4 |
| - 60,2 | 161,2 | 162,6 | - 1,4 |
| - 61,3 | 151,9 | 151,2 | + 0,7 |
| - 61,6 | 148,3 | 148,2 | + 0,1 |
| - 62,0 | 145,2 | 144,2 | + 1,0 |
| - 63,0 | 135,9 | 134,8 | + 1,1 |
| - 66,1 | 109,0 | 108,8 | + 0,2 |

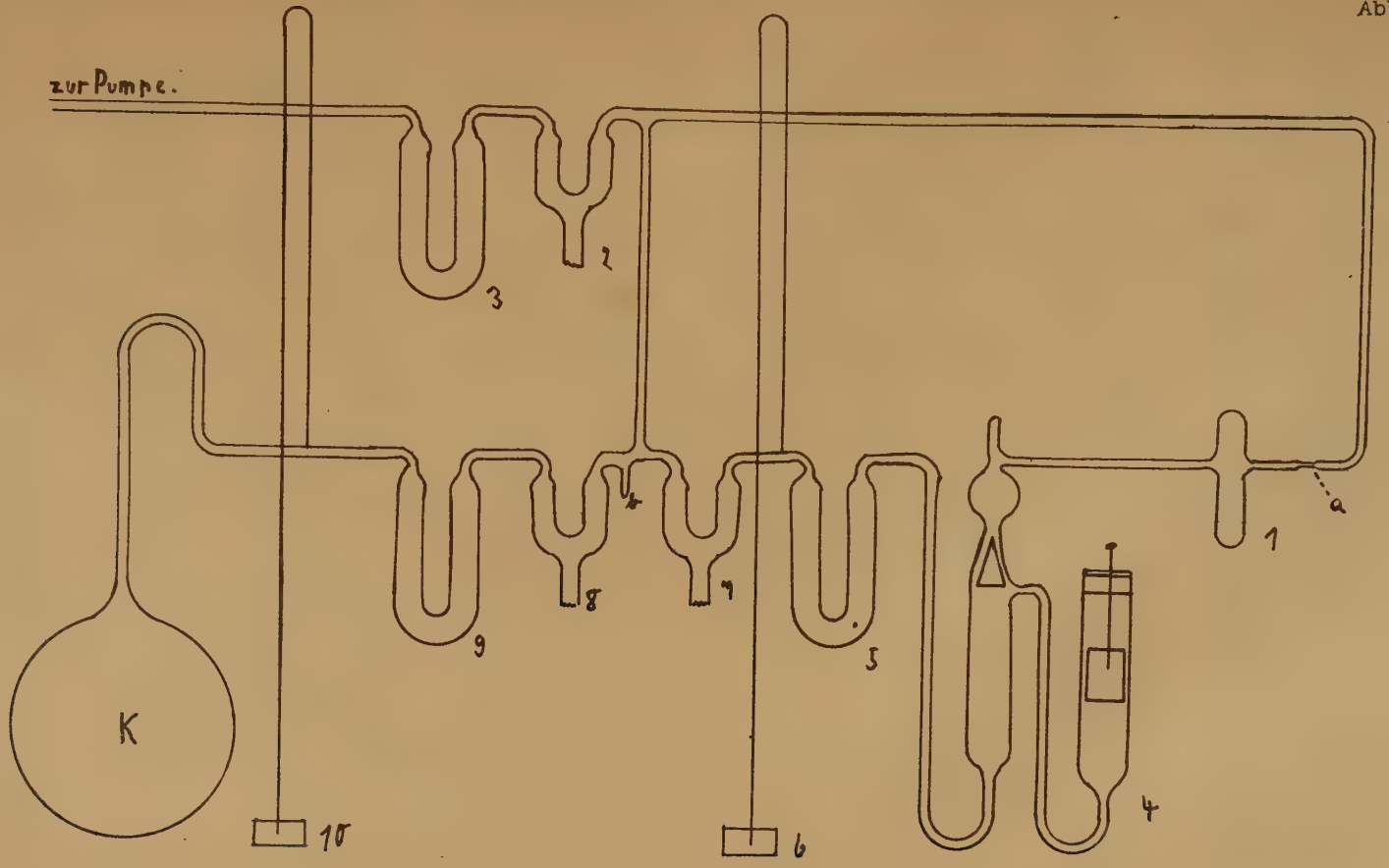
## 2. Phosphorsuboxyd und Ammoniak.

Die Versuche zwischen Phosphorsuboxyd und gasförmigem Ammoniak unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit wurden in nachstehender Apparatur (Abb.I) durchgeführt:

---

+)H.u.K. = Henning und Kuß.

Abb. I.



Der wichtigste Teil der Versuchsanordnung besteht aus dem Reaktionsgefäß (1), einem unten zugeschmolzenen Glasrohr mit zwei seitlichen Ansätzen. Der eine seitliche Ansatz führt über eine Kapillare (a), ein Stock-Ventil (2) und U-Rohr (3) zur Hochvakuumpumpe. Am anderen seitlichen Ansatz ist das am Ende dieser Arbeit (S.48) beschriebene Spritzenventil (4) angeschmolzen. An dieses schließt sich ein U-Rohr (5), ein Manometer (6) und ein Stockventil (7) an. Von Ventil (7) aus führt ein Weg zum Ammoniakreservoir (V (8), U (9) und Kolben K), ein zweiter Weg zur Pumpe. Dieser Kreisschluß ermöglicht das Auspumpen der Apparatur von beiden Seiten. Dies ist darum notwendig, weil man nur auf diese Weise den Tonkegel von der anhaftenden Feuchtigkeit befreien kann.

Das zum Versuch benötigte Phosphorsuboxyd war durch Einwirkung von Wasser auf Phosphortrioxyd erhalten worden. Um es von eventuell gebildetem Phosphorpentoxyd zu befreien, wurde es nach der Vorschrift von Frau T s c h u d n o w s k y [59] mit Äther-alkohol (10 : 1) gewaschen und in der Trockenpistole getrocknet. Ca. 0,3 g des so gereinigten Produktes wurden in Rohr (1) eingefüllt, das dann oben zugeschmolzen wurde. Die Apparatur wurde nun unter Vorlage von flüssiger Luft U (3) auf Hochvakuum gepumpt. Um die Feuchtigkeit möglichst zu entfernen, wurde die Apparatur abgeheizt. Da das Ventil (4) nicht erwärmt werden durfte, wurde es mit der gesamten Versuchsanordnung durch Elektronenbombardement getrocknet. Nach 3-tägigem Pumpen konnte die Apparatur als trocken angesehen werden.

Zum Versuch wurde nach dem Schließen des Ventils (2) bei (a) abgeschmolzen. Um das Ammoniak mit dem Phosphorsuboxyd in Reaktion zu bringen, wurde das Ammoniak zuerst in U (5) mit flüssiger Luft kondensiert, dann wurde V (8) wieder geschlossen, dann V(7) . Um das Ammoniakgas in das Reaktionsgefäß zu bringen, wurde das Spritzenventil (4) geöffnet und die flüssige Luft von U (5) entfernt. Nach Erreichung von Atmosphärendruck entwich das überschüssige Ammoniak durch das Manometer (6). Die Reaktion mit Ammoniak trat sofort ein. Das Suboxyd färbte sich dunkelbraun. Es veränderte sich innerhalb von 5 Tagen nicht weiter.

Darauf wurde das Ammoniak nach A. M a r t o s auf Phosphin geprüft. Die Prüfvorrichtung wurde bei (b) an die Apparatur geschlossen. Sowohl die Kapillare als auch die Silbernitratlösung wurden stark geschwärzt, sehr viel Phosphin hatte sich daher

---

59) siehe 65) S.39

gebildet.

Um den Prozeß wiederholen zu können, mußte das Ammoniak aus der Apparatur vollständig entfernt werden. Es wurde unter Vorlage von flüssiger Luft vom Suboxyd abgepumpt. Bei dieser Operation färbte sich das Suboxyd deutlich heller, die ursprüngliche Farbe nahm es aber nicht wieder an. Nach 5-stündigem Abpumpen wurde aus dem Reservoir (Kolben K) frisches Ammoniak auf das Suboxyd kondensiert. Es färbte sich sofort wieder dunkler. Nach 24 Stunden wiederholte ich die Probe auf Phosphin. Es zeigte sich auch diesmal eine starke Schwärzung der Kapillare, sowie des Silbernitrats, aber nicht so intensiv, wie bei der ersten Prüfung.

Das Phosphorsuboxyd wurde wieder durch Pumpen von Ammoniakgas befreit und ein drittes Mal mit frischem Ammoniakgas versetzt. Die nach 24 Stunden erfolgte Phosphinprobe ergab eine Schwärzung der Kapillare, aber keine Schwärzung der Silbernitratlösung.

Jetzt wurde das Ammoniakgas vom Suboxyd während eines 2-tägigen Pumpens unter Vorlage von flüssiger Luft entfernt und das Suboxyd-Rohr (1) im Vakuum von der übrigen Apparatur abgezogen.

Beim Öffnen konnte ich weder Geruch nach Ammoniak noch nach Phosphin feststellen. Das Produkt hatte eine dunkelbraune Farbe. Beim Versetzen mit Salzsäure wurde es hellgelb, mit Ammoniakwasser wieder dunkel.

Es wurde erstens der gesamte Stickstoff nach K j e l d a h l und zweitens die in Wasser lösliche Ammoniakmenge bestimmt. Für diese zweite Bestimmung wurde eine gewogene Probe in Wasser aufgeschlämmt, mehrmals umgeschüttelt, zu 100 ccm aufgefüllt, abzentrifugiert und in der Lösung das Ammoniak colorimetrisch mit Neßlers Reagenz bestimmt. Der Rückstand zeigte die gleiche Farbe wie vorher. Er war dunkelbraun geblieben.

Die Analysenresultate sind folgende:

Phosphorsuboxyd und gasförmiges Ammoniak.

Tabelle VI.

| Nr. | In der Substanz bestimmt | Einwage | verbraucht $\frac{n}{10}$ $H_2SO_4$ | abgelesene Werte+) | 1 ccm Vergleichslsg. | % N |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | Gesamt-Stickstoff. | 0,0919 g | 1,38 ccm | | | 2,11 |
| | | 0,1043 g | 1,72 ccm | | | 2,31 |
| II | In Wasser lösl. Ammoniak | 0,0413 g | | 40,39-50 | 0,001 mg $NH_3$ | 0,16 |
| III | Gebunden. Stick-Stoff. | - | - | - | - | 2,05 ber. aus I u. II |

+) Dubosqu'sches Colorimeter von Leitz.

Nur 7 % des Ammoniaks sind wasserlöslich, 93 % des Ammoniaks sind fest an das Suboxyd gebunden.

Mit flüssigem Ammoniak erhielt ich analoge Ergebnisse. Die Versuchsanordnung bestand hier aus einem Reaktionsgefäß, das zum Unterschied des in Abbildung I dargestellten, nur einen seitlichen Ansatz hatte. Es war über ein U-Rohr, ein Stockventil und ein weiteres U-Rohr mit der Hochvakuumpumpe verbunden. Das ausgewaschene Suboxyd wurde in das Reaktionsgefäß gebracht und dieses oben zugeschmolzen. Darauf wurde die Apparatur bei vorgelegter flüssiger Luft und mehrmaligem Abheizen auf Hochvakuum gepumpt (16 Stunden). Das Ammoniak wurde in der gleichen Weise wie beim vorhergehenden Versuch auf das Suboxyd gebracht. Nur kondensierte ich diesmal flüssiges Ammoniak in das Reaktionsgefäß mittels eines Kohlensäurebades. Das Suboxyd reagierte sofort mit dem Ammoniak und gab eine dunkelrote Lösung, die sich nach ½-stündiger Einwirkung des flüssigen Ammoniaks nicht weiter veränderte. Das Ammoniak wurde alsdann wieder fortgepumpt. Dieser Vorgang verlief sehr langsam, denn noch nach 3 Stunden gab das Reaktionsprodukt geringe Mengen Gas ab. Erst nach 16-stündigem Pumpen war alles Ammoniak entfernt.

Das zurückgebliebene Produkt war ein fleckiger, schwarzer Körper. Beim Öffnen des Rohrs konnte ein Geruch nach Phosphin wahrgenommen werden, ebenso beim Verreiben des Produktes.

Auch hier wurden der Gesamtstickstoff, das in Wasser lösliche Ammoniak, sowie diesmal auch der gebundene Stickstoff bestimmt.

Zur Analyse des wasserlöslichen Ammoniaks wurde der Körper in Wasser aufgeschlämmt, 2 Tage stehen gelassen und mehrmals umgeschüttelt. Nachdem zu 100 ccm aufgefüllt war, wurde die Lösung abfiltriert und aus 75 ccm das Ammoniak mit Kalilauge abdestilliert. Der Rückstand des wässrigen Auszuges wurde so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser kein Ammoniak mehr enthielt. Dann wurde mit Alkohol nachgespült und in der Trockenpistole getrocknet. Der Körper sah jetzt teils schwarz, teils braun aus. In diesem Produkt bestimmte ich als Kontrolle den restlich gebundenen Stickstoff nach Kjeldahl.

Die Analysen ergaben:

(Siehe Tabelle auf der nächsten Seite)

Tabelle VII.

Phosphorsuboxyd und flüssiges Ammoniak.

| Nr. | In der Substanz bestimmt | Einwaage | verbraucht n/10 $H_2SO_4$ | % N |
|---|---|---|---|---|
| I | Gesamt- | 0,1997 g | 9,57 ccm | 6,72 |
| | Stickstoff | 0,3360 g | 15,92 ccm | 6,64 |
| II | In Wasser | 0,0956 g | 2,32 ccm | 4,51 |
| | lösl. Ammoniak | 0,1713 g | 4,11 ccm | 4,42 |
| III | Gebundener | 0,1496 g | 2,34 ccm | 2,20 |
| | Stickstoff | - | - | 2,23 berechnet aus I u. II |

### 3. Fester Phosphorwasserstoff und Ammoniak.

Die Versuche mit festem Phosphorwasserstoff führte ich analog denen der Suboxyde aus. Für den ersten Versuch - die Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf festen Phosphorwasserstoff - benutzte ich ein Präparat, das von Frau T s c h u d n o w s k y [60] hergestellt war. Es wurde wie das Suboxyd vorbehandelt, in die auf S. 27 beschriebene Apparatur (Abb.I) eingefüllt und der Versuch, genau wie dort beschrieben, durchgeführt. Bei der Einwirkung von gasförmigem Ammoniak änderte der feste Phosphorwasserstoff seine Farbe nicht. Schon bei dem ersten Reaktionsgang, nach 3-tägiger Einwirkung, waren nur Spuren von Phosphin nachzuweisen. Die Kapillare wies nur eine geringe Schwärzung auf. Nach 5-stündigem Abpumpen des Ammoniaks wurde der feste Phosphorwasserstoff erneut mit Ammoniakgas zusammengebracht. Die Probe auf Phosphin fiel jetzt negativ aus. Nach 2-tägigem Pumpen unter Vorlage von flüssiger Luft wurde das Rohr geöffnet. Es konnte kein Geruch nach Ammoniak wahrgenommen werden.

In einem Teil wurde wieder der Gesamtstickstoffgehalt bestimmt, ein anderer Teil wurde mit Wasser aufgeschlämmt und die Lösung mit Neßlers Reagenz colorimetriert.

---

60) Von Frau Tschudnowsky freundlichst überlassen.

Die Analysen ergaben:

Fester Phosphorwasserstoff und gasförmiges Ammoniak.

Tabelle VIII.

| Nr. | In der Substanz bestimmt | Einwaage | verbraucht n/10 $H_2SO_4$ | abgelesene Werte | 1 ccm Vergleichslsg. | % N |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | Gesamt-Stickstoff | 0,0564 g | 0,87 ccm | | | 2,16 |
| | | 0,1084 g | 1,79 ccm | | | 2,31 |
| II | IN Wasser lösl. Ammoniak | 0,05112 g | | 50-58,8 | 0,01 mg $NH_3$ | 1,36 |
| III | Gebundener Stickstoff | - | - | - | - | 0,87 berechnet aus I u. II |

60 % des Ammoniaks sind demnach adsorbiert, der Rest chemisch gebunden.

Für die Reaktion zwischen festem Phosphorwasserstoff und flüßigem Ammoniak stellte ich mir den Körper nach A. S t o c k [61] aus Calziumphosphid her. Das Präparat wurde in gleicher Weise, wie beim Suboxyd beschrieben, mit flüssigem Ammoniak zur Reaktion gebracht. Es trat eine heftige Gasentwicklung auf. Nach 10 Min. Einwirkung war die Lösung dunkelrot gefärbt. Beim Einfrieren mit flüssiger Luft zeigte der feste Körper einige gelbe Stellen. Nach dem Abpumpen des Ammoniaks blieb ein dunkler braun bis schwarzer Körper zurück, der durch 16-stündiges Pumpen gut vom anhaftenden Ammoniak befreit wurde. Beim Öffnen des Rohres war starker Geruch nach Phosphin wahrzunehmen.

In einem Teil wurde wieder der Gesamtstickstoffgehalt bestimmt, ein anderer Teil wurde in Wasser aufgeschlämmt, unter häufigem Umschütteln einen Tag stehen gelassen, die zu 100 ccm aufgefüllte Lösung abfiltriert und in 75 ccm des wässrigen Auszuges der Stickstoff bestimmt.

Der Rückstand des wässrigen Auszuges wurde bis zum Verschwinden der Ammoniak-Reaktion gewaschen. Er zeigte kaum eine Farbänderung und war wie vorher braun-schwarz. Nach dem Trocknen wurde er als Kontrolle auf gebundenen Stickstoff untersucht.

---

61) A. Stock: B 42 2839 (1909).

Die Analysen ergaben:

Tabelle IX.

Fester Phosphorwasserstoff und flüssiges Ammoniak.

| Nr. | In der Substanz bestimmt | Einwaage | verbraucht n/10 $H_2SO_4$ | % N |
|---|---|---|---|---|
| I | Gesamt- | 0,0925 g | 2,71 ccm | 4,10 |
| | Stickstoff | 0,0995 g | 2,91 ccm | 4,09 |
| II | in Wasser lösl. Ammoniak | 0,1163 g | 2,02 ccm | 3,25 |
| III | Gebundener | 0,1011 g | 0,71 ccm | 0,98 |
| | Stickstoff | - | - | 0,85 berechnet aus I und II |

Die Reaktion zwischen festem Phosphorwasserstoff und flüssigem Ammoniak wurde nochmals wiederholt. Um sicher zu gehen, ein reines Ausgangsmaterial zu haben, wurde der feste Phosphorwasserstoff frisch hergestellt. Das Präparat wurde unter Kohlendioxydatmosphäre in das Reaktionsgefäß der Apparatur eingefüllt und dann der Versuch analog dem vorhergehenden ausgeführt. Es wurde wieder mit flüssigem Ammoniak unter heftiger Gasentwicklung eine rote Lösung erhalten. Nach 12-stündigem Abpumpen des Ammoniaks zeigte der Rückstand in feiner Verteilung gelbe Stellen. Die Gesamtmenge war schwarz bis dunkelgrün schillernd. Beim Öffnen roch das Produkt stark nach Phosphorwasserstoff. Der letzte Teil des Reaktionsproduktes brannte beim Herausnehmen im Rohr und wurde nicht weiter verwendet.

Die Analysen ergaben:

Tabelle X.

Fester Phosphorwasserstoff und flüssiges Ammoniak.

| Nr. | In der Substanz bestimmt | Einwaage | verbraucht n/10 $H_2SO_4$ | % N |
|---|---|---|---|---|
| I | Gesamt- | 0,1242 g | 4,71 ccm | 5,30 |
| | Stickstoff | 0,1278 g | 4,91 ccm | 5,38 |
| II | In Wasser lösl. Ammoniak | 0,1115 g | 3,56 ccm | 4,47 |
| III | Gebundener Stickstoff | - | - | 0,87 ber. aus I u. II. |

Im Gegensatz zu dem Reaktionsprodukt, das man bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorsuboxyd erhält - in dem die Hauptmenge des Ammoniaks fest gebunden ist - enthält das bei der Einwirkung von Ammoniak auf festem Phosphorwasserstoff entstehende Reaktionsprodukt die Hauptmenge des Ammoniaks lose adsorbiert.

Der besseren Übersicht halber sollen die Ergebnisse in nachstehender Tabelle übersichtlich veranschaulicht werden:

Tabelle XI.

Phosphorsuboxyd, fester Phosphorwasserstoff und Ammoniak.

| Substanz | $NH_3$ | I gef. % N | II In Wasser lösl. Ammoniak in % N | III Gebundener Stickstoff berechnet aus I u. II |
|---|---|---|---|---|
| $P_2O$ | Gas | 2,21 | 0,16 | 2,05 |
| $P_2O$ | flüssig | 6,68 | 4,45 | 2,23 |
| $P_{12}H_6$ | Gas | 2,23 | 1,36 | 0,87 |
| $P_{12}H_6$ | flüssig | 4,10 | 3,25 | 0,85 |
| $P_{12}H_6$ | flüssig | 5,34 | 4,47 | 0,87 |

## 4. Farbloser Phosphor und Ammoniak.

Für die Versuche zwischen farblosem Phosphor und gasförmigem Ammoniak unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit wurde nachstehende Versuchsanordnung (Abb. II) angewandt.

Die Apparatur besteht aus dem Ammoniakreservoir (Kolben K, Manometer (1), U-Rohr (2), Stockventil (3)) U-Rohr (4), Stockventil (5), Manometer (6), U-Rohr (7) Spritzenventil (8) und dem Reaktionsgefäß (9). Diese einzelnen Teile sind kreisförmig an einem Stativ angeordnet. Es ist dadurch möglich, die gesamte Apparatur leicht zu transportieren, eine Forderung, die erfüllt sein muß. Das Reaktionsgefäß (9) ist ein weites U-Rohr, das zwei Zerschlagsventile trägt. An das Reaktionsgefäß schließt sich über die Kapillare (a) die Apparatur zur Darstellung des farblosen Phosphors nach L. Wolf u. K. Ristau [62] an. Von

62) L. Wolf: Habilitationsschrift Berlin (1925).

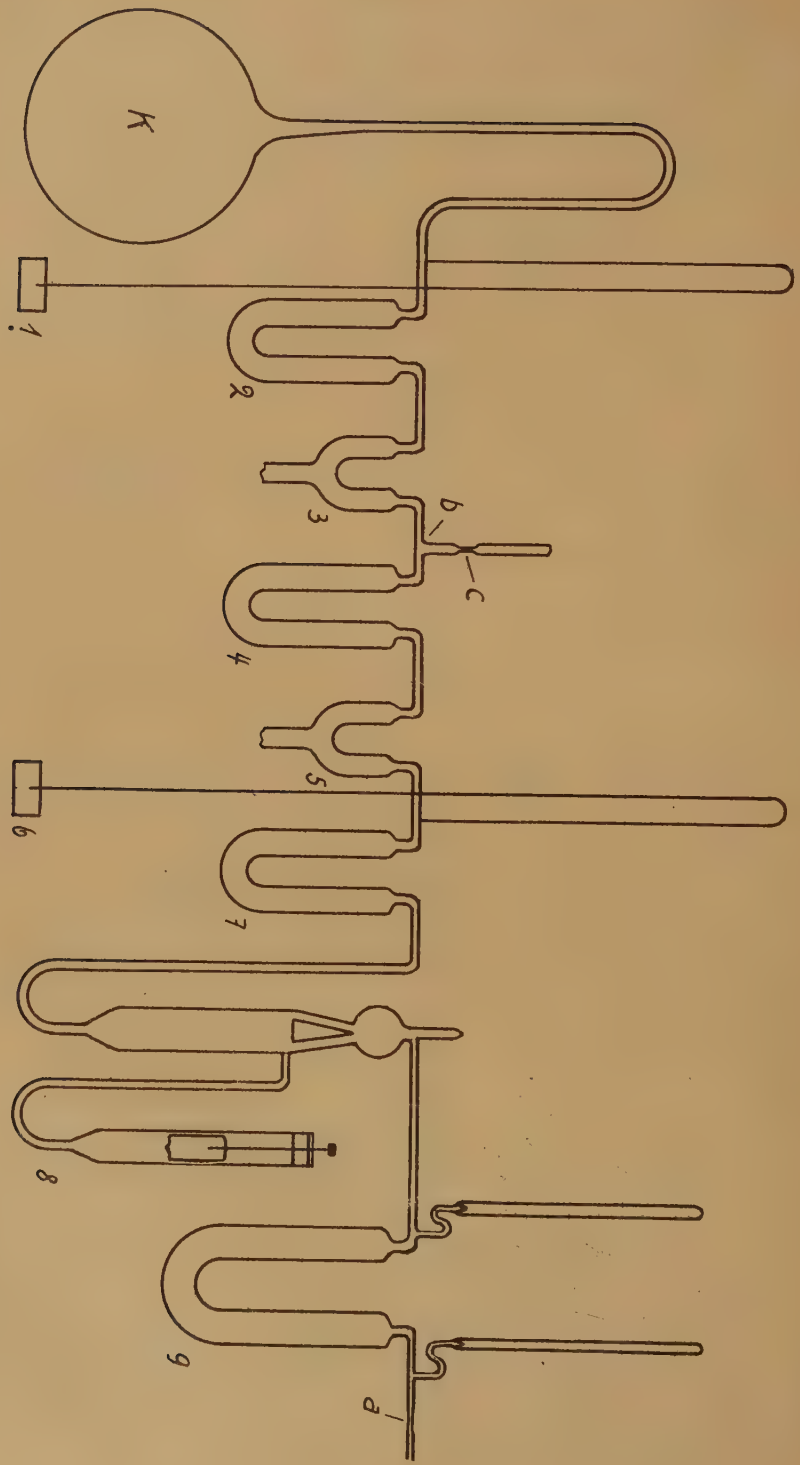



Abb. II.

der Zapfstelle (b) aus führt der Weg über die Kapillare (c) zur Hochvakuumpumpe.

Zum Versuch wurde die Apparatur von der Seite (b) und (a) während 24 Stunden unter Vorlage von flüssiger Luft trocken gepumpt, die U-Rohre mehrmals abgeheizt und das Spritzenventil (8) sowie die gesamte Apparatur zweimal durch Elektronenbombardement getrocknet. Jetzt wurde bei (c) abgeschmolzen und bei (a) reiner farbloser Phosphor in das Reaktionsgefäß (9) durch Kühlen mit einer Eis-Kochsalzmischung destilliert. Nach Beendigung der Destillation wurde bei (a) abgeschmolzen. Jetzt brachte ich analog dem Versuch zwischen Phosphorsuboxyd und Ammoniak (S.25) den farblosen Phosphor mit gasförmigem Ammoniak (aus dem Kolben K) in Reaktion. Im Dunkeln konnte keine Veränderung des Phosphors beobachtet werden, erst im Sonnenlicht färbte sich das Produkt braun. Nachdem die Kristalle dunkel waren, was teils durch Sonnenlicht, teils durch Bestrahlung mit einer Quarzlampe geschah, wurde das Ammoniak entfernt.

Das geschah auf folgende Weise:

Das Spritzenventil (8) wurde geöffnet, das Ammoniak durch Vorlage von flüssiger Luft in U-Rohr (7) kondensiert. Dann wurde das Spritzenventil (8) geschlossen. Nach dem Abdestillieren des Ammoniaks wurde der Phosphor sofort deutlich heller, er zeigte jetzt eine hellgelbe Farbe. Da aber nur die Oberfläche der Phosphorkristalle mit Ammoniak reagierte - wie im ersten Teil ausführlich dargelegt wurde - wurde der unveränderte farblose Phosphor an eine andere Stelle destilliert. Jetzt wurde das Ventil (8) geöffnet, die flüssige Luft von U (7) entfernt und das Ammoniak wieder auf den farblosen Phosphor gebracht. Die gelben Stellen nahmen sofort wieder die dunkelbraune Farbe an und nach der Bestrahlung mit der Quarzlampe war der farblose Phosphor auch in das dunkelfarbige Produkt verwandelt. Nach dem Abdestillieren des Ammoniaks nahm der Phosphor wieder die gelbe Farbe an, wurde abermals an eine andere Stelle destilliert und ein drittes Mal mit Ammoniak unter Lichteinwirkung in Reaktion gebracht. Nach diesen Operationen folgte die Aufarbeitung des gelben Produktes und die Prüfung des Ammoniaks auf Phosphin.

Zu diesem Zweck wurde bei (b) die Apparatur zur Prüfung auf Phosphin nach A. M a r t o s [63] angeschlossen. Ich erhielt Spuren einer Braunfärbung in der Kapillare. Diese Menge liegt noch gerade an der Beobachtungsgrenze. Ich möchte sie auf die nicht

---

63) A.Martos: siehe 57) S.24.

zu entfernende Feuchtigkeit des Tonkegels zurückführen. Auch das Picein, das immer Wasserspuren enthält, kommt als Wasserlieferant in Frage.

Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß der verwendete Stickstoff, sowie das zum Versuch verwendete Ammoniak kein Phosphin enthielten.

Die Aufarbeitung des gelben Reaktionsproduktes geschah in folgender Weise:

Es wurde frisches Ammoniak darauf gebracht, bis Atmosphärendruck erreicht war, dann das Reaktionsgefäß (9) vom Spritzenventil abgezogen. An das eine Zerschlagsventil wurde ein Tropftrichter, sowie eine seitliche Abzweigung angeschmolzen. Diese wurde mit einer Hochvakuumpumpe in Verbindung gebracht und von hier aus das Ammoniak während 16 Stunden abgepumpt. Jetzt wurde ausgekochtes destilliertes Wasser aus dem Tropftrichter zu dem gelben Körper hinzugelassen. Das Wasser wurde auf adsorbiertes Ammoniak untersucht und ergab 0,5 mg N. Dieses in Wasser lösliche Ammoniak führte ich auf vom Glas und an der Oberfläche des Phosphors festgehaltenes Ammoniak zurück, da ich das Gefäß nicht abheizen konnte.

Der mit Wasser behandelte gelbe Körper wurde auf einen Glasfiltertiegel gebracht, mit Wasser ausgewaschen und im Rückstand der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt.

Die Analysen ergaben:

Tabelle XII.

Farbloser Phosphor und Ammoniak.

| In der Substanz bestimmt | verbraucht n/10 $H_2SO_4$ | mg N |
|---|---|---|
| In Wasser lösl. Ammoniak | 0,40 ccm | 0,51 |
| Gebundener Stickstoff | 0,0 ccm | 0,0 |

Es zeigte sich, daß kein Stickstoff an den Phosphor gebunden war.

Da bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorsuboxyd sowie auf festen Phosphorwasserstoff immer ein Produkt entstand, in dem Stickstoff gebunden vorlag, eine Erscheinung, die ich beim Reaktionsprodukt zwischen farblosem Phosphor und Ammoniak nicht beobachten konnte, muß ich annehmen, daß es sich hier nicht um

eine Reaktion handelt, die zwischen gelben Phosphor unter chemischer Bindung von Ammoniak verläuft. Das braune Reaktionsprodukt stellt eine lockere Additionsverbindung zwischen dem gelben Phosphor und dem Ammoniak dar.

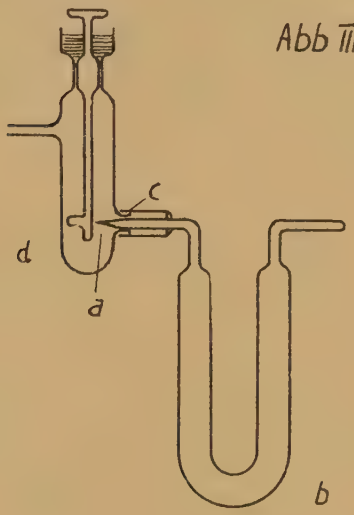



Abb III.

## 5. Roter Phosphor und Ammoniak.

Roten Lichtphosphor, hergestellt durch Einwirkung von Licht auf farblosen Phosphor, brachte ich ebenfalls mit flüssigem Ammoniak zur Reaktion.

Zum Versuch wurde das Reaktionsrohr, das den roten Phosphor enthielt, mittels seiner zur Spitze ausgezogenen seitlichen Abzweigung mit einem Vakuumöffner nach A. S t o c k [64] verbunden.

Ich möchte an dieser Stelle über eine verbesserte Montage des Vakuumöffners berichten.

Die ausgezogene Spitze (a) (Abb.III) des zu öffnenden Rohres (b) wird in die Öffnung (c) des Vakuumöffners (d) geschoben und mit Picein gut verklebt. Über den seitlichen Ansatz des Rohres ist ein Glasrohr gezogen, das die Tülle des Vakuumöffners eng umschließt. Die beiden offenen Seiten des Glasrohres, sowie der

---

64) A.Stock: B 51 985 (1918).

Raum zwischen Glasrohr und seitlichem Ansatz werden gut mit Picein verklebt. Durch diese Anordnung ist die Abdichtung besser und man hat einen stabileren Halt beim Abziehen der Teile im Vakuum.

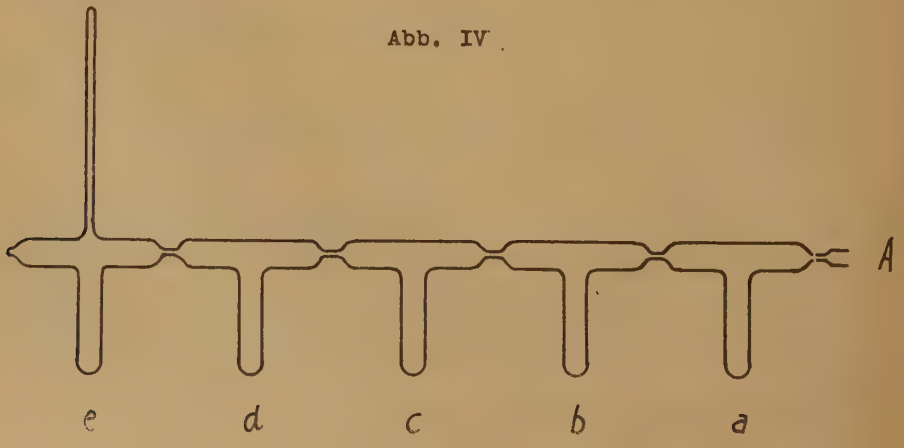
Nach Abbrechen der Spitze des Phosphorrohres wurde noch unveränderter farbloser Phosphor mit Eis-Kochsalz in ein U-Rohr destilliert, das am Vakuumöffner angeschmolzen war. Nun wurde flüssiges Ammoniak auf den roten Phosphor kondensiert, der deutlich dunkler wurde. Nach dem Abpumpem des Ammoniaks trat wieder die ursprünglich hellere Farbe auf. Da die Mengen des roten Phosphors zu gering waren, konnte keine Analyse gemacht werden.

## II. Über das chemisch reine Phosphortrioxyd.

### 1. Darstellung des chemisch reinen Phosphortrioxydes.

Um chemisch reines Phosphortrioxyd herzustellen, wurde von einem solchen Trioxyd ausgegangen, das an Verunreinigungen noch farblosen Phosphor und Wasser enthielt. Um diese Beimengungen zu entfernen, wurde das rohe Phosphortrioxyd in einem U-Rohr mehrere Wochen dem starken Sonnenlicht ausgesetzt, wobei sich in reichlichen Mengen ein roter Körper ausschied. Dieses auf solche Weise vorgereinigte Produkt wurde zur endgültigen Befreiung von Beimengungen in eine Vorrichtung, wie sie in Abbildung IV dargestellt ist, hineindestilliert. Sie bestand aus 5 durch Kapillaren miteinander verbundenen T-Rohren. Das letzte (e) trug ein Zerschlagsventil.

Abb. IV



Das Arbeiten mit diesen Rohren gestaltete sich folgendermaßen: Von A aus führte ein Weg über einen Vakuumöffner zu dem U-Rohr mit dem unreinen Phosphortrioxyd, ein zweiter Weg verband das Rohrsystem mit einer Hochvakuumpumpe. Die Apparatur wurde während 24 Stunden bei vorgelegter flüssiger Luft gepumpt, wiederholt abgeheizt und durch Elektronenbombardement getrocknet. Dann wurde der Weg zur Pumpe geschlossen und nach dem Abbrechen der Spitze des Phosphortrioxydrohres das Trioxyd nach Rohr (a) destilliert und das Rohrsystem bei A abgeschmolzen. Zur Belichtung wurde das Rohrsystem in einen Kasten gebracht, der so konstruiert war, daß jeweils nur ein Rohr dem Licht ausgesetzt werden konnte. Dieses äußerste Rohr wurde so lange bestrahlt, als eine Vermehrung der Ausscheidung beobachtet werden konnte. Trat Stillstand ein, so wurde das Phosphortrioxyd in das nächste Rohr destilliert. Zu diesem Zweck wurde mit Eis-Kochsalz gekühlt. Um das Trioxyd quantitativ aus Rohr (a) zu entfernen, wurde vor dem Abziehen Rohr (b) mit Kohlensäure gekühlt. In der gleichen Weise wurde das Phosphortrioxyd bis in Rohr (e) destilliert, dieses mittels des Zerschlagsventils wieder mit einer gut evakuierten, trockengepumpten und abgeheizten Belichtungsserie verbunden und das Phosphortrioxyd von Rohr zu Rohr weiter destilliert. Die Belichtungszeiten waren zwischen 100 und 200 Sonnenstunden. Nach jeder neuen Destillation wurde der Schmelzpunkt des gereinigten Phosphortrioxyds mit Hilfe eines in Rohr (e) eingeschmolzenen Thermometers gemessen und zu 23,6°bestimmt. Die größte Menge des roten Körpers war in Rohr (a) abgeschieden. Sie nahm ständig von Rohr zu Rohr ab. In Rohr (g) war nur mehr eine kaum sichtbare Menge von rotem Körper gebildet worden. Die Menge der roten Ausscheidung nahm selbst nach tagelangem Belichten im grellen Sonnenlicht weder im geschmolzenen noch im festen Zustand zu.

Im folgenden soll über die Untersuchung des bei der Belichtung gebildeten nicht flüchtigen roten Produktes berichtet werden.

Die zuerst abgezogenen Rohre leuchteten beim Öffnen auf. Es kann dies vielleicht durch nicht vollkommen entferntes Phosphortrioxyd verursacht werden. Das Rohr wurde mit abs.Äther gefüllt, um den roten Körper aufzuschlämmen.Das an den Wandungen Klebende wurde mit einem Glasstab abgekratzt und die rote Substanz auf einem Glasfiltertiegel (Porengröße 4) nach der Methode von M. T s c h u d n o w s k y [65] ausgewaschen. Dies geschah in der

---

65) M.Tschudnowsky: Private Mitteilung.

Weise, daß der Körper erst mit abs. getrocknetem Äther und abs. Alkohol (10 : 1) bis zum Verschwinden der Phosphorsäure-Reaktion gewaschen wird. Dann wird 3 Mal mit abs. reinem Äther nachgespült. Man filtriert in eine Saugflasche, die über eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und eine Vorschaltflasche mit Manometer zur $H_2O$-Strahlpumpe führt. Das Anpumpen und Abstellen des Vakuums muß vorsichtig und langsam geschehen, damit keine Luft und Feuchtigkeit an das Präparat gelangt. Aus dem gleichen Grunde wird nach jedem erneuten Aufgießen der Waschflüssigkeit das Glasfilter mit einem Stopfen verschlossen. Durch den Stopfen führt ein Glasrohr, durch das ein Kohlensäure- oder Stickstoffstrom geleitet wird, der vorher eine Waschflasche mit Wasser und eine mit Schwefelsäure passiert hat.

5 - 10 mg dieses Produktes wurden auf der Mikrowaage eingewogen, mit Wasser befeuchtet, dann in Salpetersäure gelöst, abgedampft und mit rauch. $HNO_3$ + Br oder rauch. $HNO_3$ + HCl dreimal abgeraucht. Der oxydierte Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und zu 50 ccm aufgefüllt. Von dieser Lösung wurde soviel zu einer Analyse verwendet, daß darin ca. 5 mg Substanz enthalten waren. Die Bestimmung führte ich nach der Methode von L o r e n z aus, nachdem ich mich durch Testanalysen, die nachstehend zusammengestellt sind, von der Brauchbarkeit dieser Methode bei den hier in Frage kommenden kleinen Mengen überzeugt hatte.

Testanalysen:

Tabelle XIII.

| Methode | mg P in 25 ccm Lösung | | |
|---|---|---|---|
| | 1. | 2. | 3. |
| Schmitz Mikro | 6,41 | 5,04 | 5,08 |
| Woy | 6,59 | 5,08 | 5,06 |
| Lorenz | 6,25 | 5,01 | 5,01 |

Die in dieser Weise aufgearbeiteten 3 ersten Rohre ergaben folgende Werte:

Tabelle XIV.

| Rohr | mg roter Substanz | Einwaage | g Molybdat | % P |
|---|---|---|---|---|
| a | ca. 20 | 0,01102 | 0,5736 | 89,8 |
| b | ca. 10 | 0,01062 | 0,5689 | 92,4 |
| c | ca. 5 | 0,00512 | 0,3402 | 94,8 |

Wenn weniger als 5 mg des roten Körpers vorhanden waren, mußte von der Gewichtsanalyse Abstand genommen werden. Die Substanz saß an den Wandungen des Glases zu fest, beim Herauskratzen ging zuviel verloren. Darum wurde in diesen Fällen nur der Gesamtphosphorgehalt bestimmt. Die geöffneten Rohre wurden mit verdünnter Salpetersäure gefüllt und im Wasserbad erwärmt, bis alles gelöst war, quantitativ in eine Quarzschale übergespült und nach der früher gegebenen Vorschrift oxydiert und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und in einem Meßkolben zu 20 ccm aufgefüllt. Je 5 ccm wurden zur colorimetrischen Bestimmung des Phosphorgehaltes nach F i s k e und S u b b a r o w [67] verwendet.

Die Resultate waren folgende:

Tabelle XV.

| Rohr | Vergleichs-Lösung | Ablesungen | mg P |
|---|---|---|---|
| d | 2 n Standard | 50 - 44,4 | 0,57 |
| e | 1 n Standard | 50 - 37,6 | 0,24 |
| f | ¼ n Standard | 50 - 41,7 | 0,07 |
| g | ¼ n Standard | 50 - 35,4 | 0,06 |

Die Phosphormengen nahmen kontinuierlich ab und konvergierten einem konstanten Wert zu.

## 2. Verhalten des chemisch reinen Phosphortrioxyds gegen Wasser.

Die konstanten letzten Ausscheidungen von rotem Körper bei der Einwirkung des Sonnenlichts auf Phosphortrioxyd führe ich auf eine Reaktion des Phosphortrioxyds mit der Wasserhaut des Glases zurück. Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme ist das Verhalten des chemisch reinen Phosphortrioxyds gegen Wasser.

Einen Teil des durch Belichtung und Destillation gereinigten Phosphortrioxyds wurde in Reaktion mit geringen Mengen Wasser gebracht. Auch hier wurde unter Ausschluß von Luft gearbeitet. Im Dunkeln konnte man nach einigen Stunden keine Veränderung im Rohr wahrnehmen. Nach einem Tag im hellen Laboratorium trat

---

67) Fiske und Subbarow: siehe 41) S.17.

Reaktion ein: das Phosphortrioxyd ließ sich nur teilweise zum Erstarren bringen. An einzelnen Stellen der Glaswand klebten Tropfen, die offenbar aus phosphoriger Säure bestanden. Erst am nächsten Tage färbten sich diese Stellen unter Einwirkung des Lichtes gelb und verbreiterten sich allmählich. Am dritten Tage zeigte das Rohr einen deutlich gelben Niederschlag, der in der Sonne dunkler und größer wurde. Die Reaktion zwischen Phosphortrioxyd und Wasser ging also langsam vor sich unter Abscheidung eines gelben bis roten Körpers.

### 3. Thermische Zersetzung des Phosphortrioxyds.

Die thermische Zersetzung des Phosphortrioxyds wurde erstmalig von L. W o l f und S c h m a g e r [68] untersucht. Sie ließen Phosphortrioxyd im Vakuum durch geheizte Rohre streichen und bestimmten so die Zersetzungstemperatur. Dagegen war bisher die Zersetzungstemperatur im statischen System nicht genau bestimmt.

Für diese Versuche wurde ein durch wiederholtes Bestrahlen im Sonnenlicht, sehr weit von Beimengungen befreites Phosphortrioxyd verwendet. Dieses konnte als nahezu chemisch rein angesprochen werden. Es wurde in Röhrchen von 6 - 10 cm Länge und 12 mm lichter Weite unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit im Vakuum eingeschmolzen.

Die Versuchsanordnung ist bei L.W o l f und K.R i s t a u [69] angegeben.

Die folgende Tabelle gibt die Erhitzungsdauer sowie die Temperaturen an während 3 Tagen.

| Zeit$^h$ | Temp. | Bemerkungen | Zeit$^h$ | Temp. | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 142° | unverändert | $8^{15}$ | 190° | gelb |
| $10^{40}$ | 158° | " | $12^{30}$ | 190° | gelb - rot |
| $11^{15}$ | 187° | " | $16^{30}$ | 190° | rot |
| $14^{20}$ | 190° | gelb Spuren | $8^{20}$ | 190° | rot |
| $16^{15}$ | 190° | gelb | $16^{30}$ | 190° | rot |

Durch fortdauerndes Erhitzen auf 190° nahm die gelbe, später rot werdende Ausscheidung immer mehr zu; die Zersetzungstemperatur

---

68) L.Wolf und H.Schmager: siehe 30) S.14
69) L.Wolf: Habilitationsschrift, Berlin (1925).

wurde demnach zu 190° bestimmt.

Um sicher zu sein, daß das Phosphortrioxyd auch vollkommen thermisch zersetzt war, wurden die Rohre, die weiter verarbeitet werden sollten, auf rund 230° erhitzt. Der Inhalt der Rohre war nachher eine rot-braune Masse.

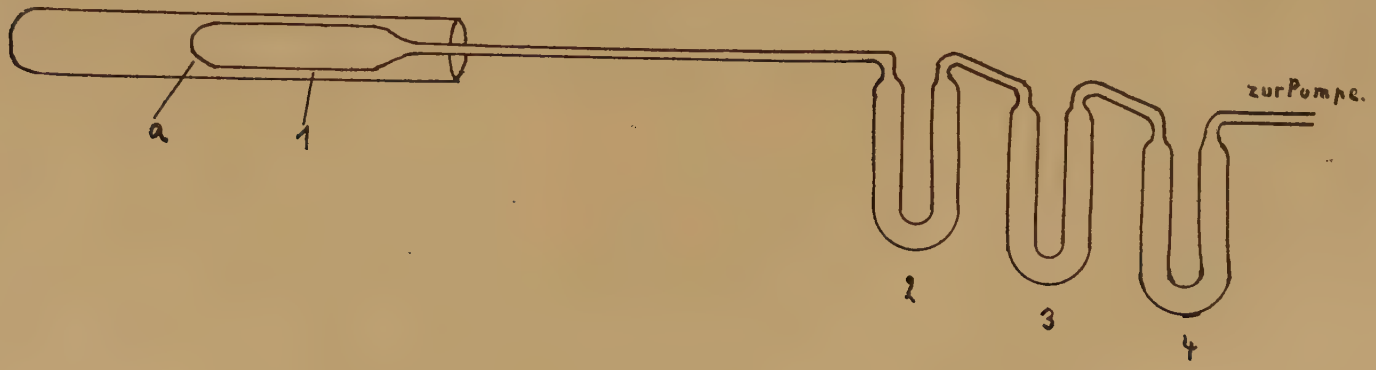
Das Reaktionsprodukt wurde durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum in die einzelnen Bestandteile zerlegt. Die Abbildung V veranschaulicht die Versuchsanordnung.

Die Apparatur bestand aus dem in horizontaler Lage befestigten Rohr (1), das eine Länge von 20 cm und eine lichte Weite von 30 mm hatte. Auf der einen Seite (a) war es geöffnet zur Aufnahme der zu destillierenden Substanz. Das Rohr (1) verjüngte sich zu einer lichten Weite von 6 mm. Dieses Rohr hatte eine Länge von 30 cm. Es schlossen sich dann 3 U-Rohre (2, 3, 4) an, die zwecks besserer Destillation in abfallender Richtung miteinander verschmolzen waren. Sie dienten zum Zurückhalten des noch evtl. vorhandenen Phosphortrioxyds. Von U-Rohr (4) führte der Weg zur Hochvakuumpumpe.

Zum Versuch wurde ein Röhrchen mit dem roten Produkt aufgesprengt und in Rohr (1) hineingebracht, dieses bei a zugeschmolzen und die Apparatur evakuiert. U (2) war luftgekühlt, U (3) mit Eis-Kochsalz und U (4) mit Kohlensäure. Über Rohr (1) wurde nun ein elektrischer Ofen so weit geschoben, daß nach Anheizung auf 240° die Abscheidung der Phosphortetroxydkristalle in ca. 10 cm Entfernung, von der verjüngten Stelle gerechnet, erfolgte. So war es möglich, den Endpunkt der Destillation festzustellen. Zu diesem Zweck wurde der Ofen etwas zurückgeschoben. Falls sich noch Kristalle abschieden, wurde die Destillation fortgesetzt. Hatte man den Endpunkt der Destillation erreicht, so folgte eine neue fraktionierte Destillation. Dies geschah in der Weise, daß man den Ofen 5 cm weiterschob und so die Phosphortetroxydkristalle an eine andere Stelle destillierte. Es erwies sich als vorteilhaft, vor dieser Operation das Rohr (1) abzuziehen. Da sich zuerst eine weiße amorphe Substanz mit dem Phosphortetroxyd abschied, war es wiederholt notwendig, die Kristalle um je 5 cm weiter zu destillieren, wobei der amorphe Körper zurückblieb. Das Phosphortetroxyd wurde schließlich rein erhalten und in kurzen Röhren abgezogen. Die Destillation war erst nach mehreren Tagen beendet.

Die im Rohr (1) zurückgebliebene Substanz war dunkel rotbraun gefärbt und gab mit Ammoniak eine Schwarzfärbung, die mit Salzsäure wieder heller wurde, was auf Suboxyde schließen ließ. Der

ABB. V.



Körper war hygroskopisch und wurde beim Stehen an der Luft feucht. Er wurde in drei Teile geteilt und wie folgt aufgearbeitet:

a) Direkt analysiert

b) Mit Äther–Alkohol (10 : 1) 4 Std. geschüttelt, ausgewaschen, getrocknet und analysiert.

c) Mit Äther–Alkohol 4 Std. geschüttelt, ausgewaschen, wieder 4 Std. geschüttelt, ausgewaschen, getrocknet und analysiert.

Das Auswaschen und der Gang der Analyse ist auf S.39 beschrieben.

Die Tabelle gibt über die Destillationsvorgänge und Analysenresultate Aufschluß.

Tabelle XVI.

| Nr. | Temp. | Destillations-Zeit | Bemerkungen | % P |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 240° | 110 Std. | Mehrmals Destillation unterbrochen; schließlich Körper zerrieben, im Verbrennungsschiffchen zu Ende destilliert. | a) 90,3<br>b) 95,0<br>c) 95,3 |
| 2 | 240° | 35 Std. | Destillation einmal unterbrochen, roter Körper im Schiffchen destilliert, von selber zerfallen. | a) 92,4<br>b) 94,4<br>c) 94,6 |
| 3 | 240° | 80 Std. | Roter Körper unter Äther zerrieben, im Schiffchen destilliert. Keine Unterbrechung der Destillation. | a) 90,6<br>b) 93,4<br>c) 95,8 |

Aus den Analysenresultaten geht hervor, daß bei der Destillation des thermisch zersetzten Phosphortrioxyds als Rückstand nicht reiner roter Phosphor bleibt, sondern ein Gemisch von rotem Phosphor und niederen Oxyden. Die Analysen vor und nach dem Schütteln mit Äther–Alkohol zeigen, daß der Rückstand etwas Phosphorpentoxyd enthält (Werte a) und daher einen zu niedrigen Phosphorgehalt vortäuschen. Da die Werte b) und c) gut übereinstimmen, war eine weitere Behandlung mit Äther–Alkohol nicht nötig und die Werte c) geben den tatsächlichen Prozentgehalt des Phosphors der roten Rückstände an.

## 4. Eigenschaften des Phosphortetroxyds und Einwirkung von Wasser aus Phosphortetroxyd.

Die bei der thermischen Zersetzung des Phosphortrioxyds erhaltenen Kristalle wurden in 5 - 15 cm langen Röhrchen im Vakuum abgezogen. Wurden sie in der Sonne stellenweise gerötet, so war das Produkt nicht rein und die Kristalle mußten an eine andre Stelle destilliert werden. Dies wurde dadurch erreicht, daß das Röhrchen in einem zu diesem Zwecke konstruierten Trockenschrank gestellt wurde und dieser auf 150° - 180° erhitzt. Die Kristalle sublimierten in kurzer Zeit in die herausragende Spitze und konnten im Vakuum abgezogen werden.

Die Phosphortetroxydkristalle sind durchscheinend farblos, werden vom Sonnenlicht nicht verändert und sublimieren im Hochvakuum bei 150° ohne sichtbare Veränderung.

Beim Öffnen leuchten die reinen Kristalle nicht auf und haben keinen Geruch nach Phosphin. In den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln sind sie unlöslich. Mit Azeton entsteht eine braungefärbte Lösung. Mit Äther-Alkohol erhält man eine vollkommen klare Lösung. Die Kristalle sind sehr hygroskopisch, zerfließen über Schwefelsäure und sogar über Phosphorpentoxyd. Beim Eintragen in Wasser entsteht unter Erwärmung eine klare Lösung. Die wässrige Lösung gibt mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag, der sich bald schwarz färbt; mit Quecksilberchlorid fällt weißes Präzipitat aus und Kaliumpermanganat wird langsam entfärbt. Zur Analyse wurden die Röhrchen mit einem Glasmesser geritzt, auf der Mikrowaage gewogen und unter Äther-Alkohol geöffnet. Später konnten die Glasteilchen wieder zurückgewogen werden. Die Lösung des Phosphortetroxyds wurde in der auf S. 40 beschriebenen Weise oxydiert und analysiert.

Die Analysen ergaben:

Tabelle XVII.

| Einwaage | g Molybdat | % P |
|---|---|---|
| 0,01594 | 0,5360 | 48,1 |
| 0,01145 | 0,3912 | |
| 0,01145 | 0,3897 | 48,7 |

| Einwaage | g Molybdat | % P |
|---|---|---|
| 0,02546 | 0,8557 | 48,5 |
| 0,02546 | 0,8574 | |
| 0,01604 | 0,5862 | 49,2 |
| 0,01604 | 0,5870 | |

berechnet 49,2 % P

Die bei der Hydrolyse entstandenen Säuren des Phosphors wurden nach der Methode von L. W o l f und W. J u n g[70] quantitativ bestimmt.

Die Analysen ergaben:

Tabelle XVIII.

| Nr. | Bestimmungen | Ausgangsmenge | g Molybdat | verbraucht n/10 Jod | mg P |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | Gesamt Phosphor | 10 ccm Lsg. | 0,8366 | | 11,95 |
| | $H_3PO_3$ | 10 ccm Lsg. | | 3,4 ccm | 5,27 |
| | $H_3PO_4$ berechnet | - | | | 6,68 |
| 2. | Gesamt Phosphor | 10 ccm Lsg. | 2,9331 | | 41,91 |
| | $H_3PO_3$ | 10 ccm Lsg. | | 13,62 ccm | 21,14 |
| | $H_3PO_4$ berechnet | - | | | 20,77 |

Die Reaktion ist nach diesen Ergebnissen einwandfrei geklärt. Sie verläuft nach der Gleichung:

$$P_2O_4 + 3\ H_2O = H_3PO_3 + H_3PO_4 .$$

## 5. Thermische Zersetzung des Phosphortetroxyds.

Die thermische Zersetzung des Phosphortetroxyds geschah wie folgt:

Die Phosphortetroxydröhrchen, die in der auf S.46 beschriebenen Weise hergestellt waren, wurden 2 Stunden auf 290° erhitzt. Sie färbten sich teils gelb, teils rot, teils zeigten sie noch unveränderte $P_2O_4$-Kristalle. Erst bei 350° war das Produkt durchweg gerötet und die Zersetzung schien erst dann vollkommen zu

---

70) L.Wolf und W.Jung: siehe 51) S.23.

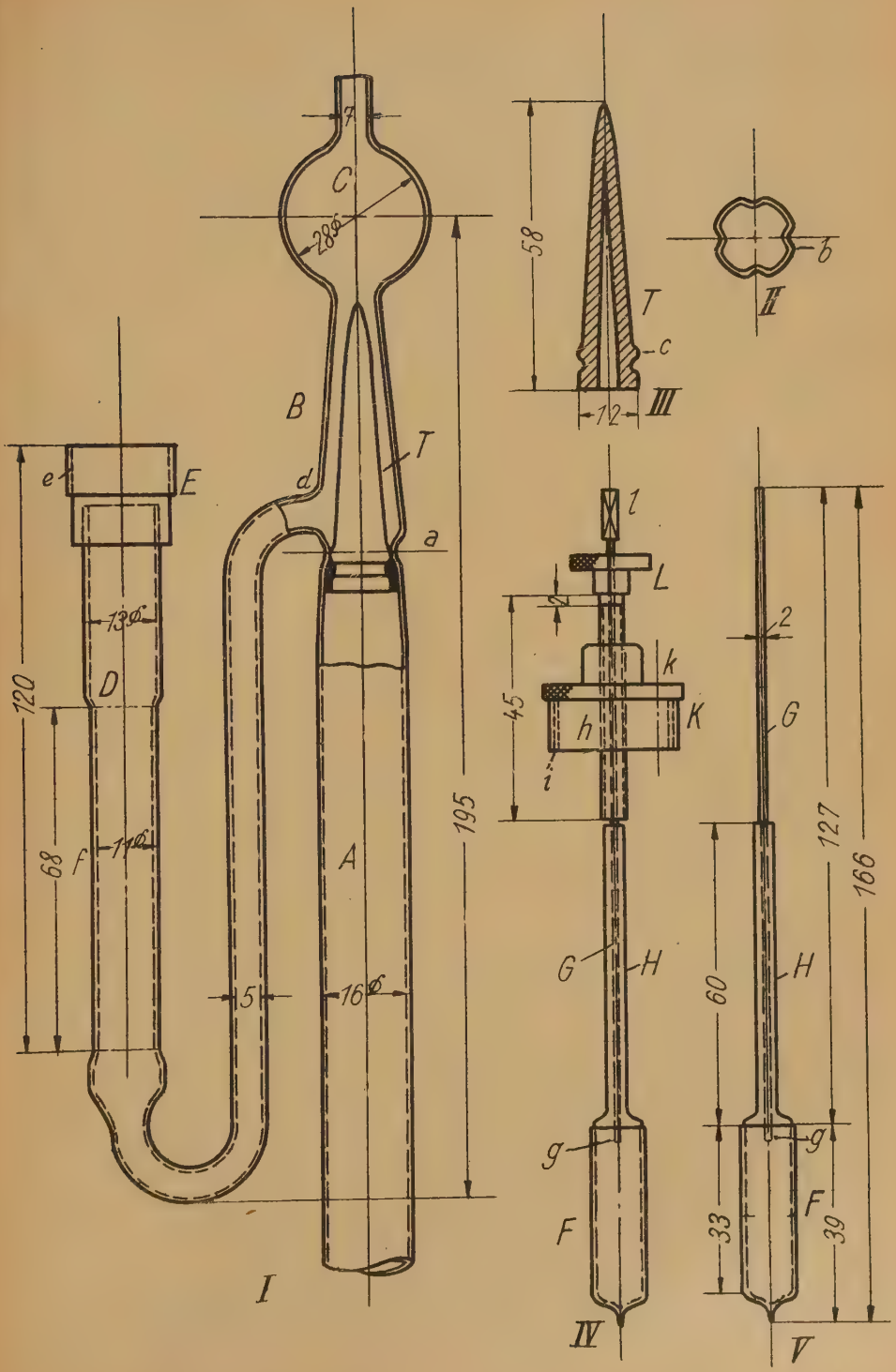
sein. Eine Probe wurde 2 Stunden auf 350° erhitzt, das Röhrchen geöffnet, wobei weder Geruch noch Feuererscheinung eintrat und der Inhalt in Wasser verrieben. Mit Ammoniak gab der rote Rückstand keine dunkle Färbung, Suboxyde waren also nicht mehr vorhanden. Kaliumpermanganat wurde vom wässrigen Auszug nicht entfärbt, dieser gab aber mit Ammonmolybdat eine Fällung. Es war daher Phosphorsäureanhydrid zugegen. Es muß also eine Disproportionierung stattgefunden haben in roten Phosphor und Phosphorsäureanhydrid, denn anders kann man die Bildung des Phosphorsäureanhydrids nicht erklären.

## III. Über ein regulierbares fettfreies Ventil.

Für die Arbeiten unter Ausschluß von Luft (im Vakuum) standen bisher die glänzend funktionierenden Quecksilber- und Tonventile nach A. S t o c k [71], ferner das Zerschlagsventil nach B o d e n s t e i n [72] zur Verfügung. Diese Ventile gestatten aber nicht, die Geschwindigkeit des Gasstromes zu regulieren. Im folgenden möchte ich über ein solches regulierbares Ventil berichten.

Das von mir gebaute Ventil besteht aus einem Glaskörper zur Aufnahme des Tonkegels, einer Pumpe und dem Tonkegel. Der Glaskörper besitzt die aus Fig. I ersichtliche Form. Bei (a) befindet sich eine Einschnürung, welche 4 nach innen ragende Glasspitzen (b) trägt (Fig. II Darstellung im Schnitt). Die Einschnürung und die Glasspitzen dienen dazu, dem Tonkegel T (Fig. III) einen Halt zu geben. Dieser legt sich mit seinem oberen Wulst (c) gegen die Glasspitzen. Der Tonkegel selbst besteht aus einer porzellanähnlichen unglasierten Masse [73]. Um den diffundierenden Gasen eine möglichst große Oberfläche zu bieten, ist der Tonkegel innen ausgehöhlt. Oberhalb der Einschnürung (a) verjüngt sich das Rohr allmählich (B). Die Verjüngung soll derart sein, daß zwischen dem Tonventil und der Glaswand nur ein Zwischenraum von 2 bis 3 mm bleibt. Der Zwischenraum muß eng gewählt werden, um mit möglichst geringen Quecksilbermengen, d.h. also, mit einer möglichst klei-

71) A. Stock und Prieß, Ber. 47 3112 (1915).
A. Stock, Ztschr. Elektrochem. 23, 33 (1917).
A. Stock, Ber. 58 2058 (1926).
72) M. Bodenstein: Ber 51 1640 (1918).
73) Porzellanähnliche Masse, hergestellt von der Staatl. Porz. Man.


7
C
28Ø
B
T
d
a
e
E
13Ø
D
120
68
f
11Ø
5
16Ø
A
195
I
58
T
c
12
III
II
b
1
L
2
45
k
h
K
i
G
H
g
F
IV
2
G
127
166
60
H
g
33
F
39
V

nen Pumpe auskommen zu können. Am Ende der Verjüngung befindet sich eine Glaskugel (C); sie dient dazu, ein unerwünschtes Übertreten des Quecksilbers in die Apparatur zu verhindern. Bei (d) ist ein U-förmig gebogenes Glasrohr angesetzt, dessen freier Schenkel den Zylinder der Pumpe (D) darstellt. Der obere Teil des Pumpenzylinders trägt eine Muffe aus Messing (E) mit einem Gewinde (e). Die Muffe ist mit Hilfe von Siegellack an das Glas gekittet. Der Zylinder trägt innen einen Schliff (Zylinderschliff f), in welchem der Kolben quecksilberdicht eingepaßt ist. Der Kolben mit dem Mechanismus zum Auf- und Abwärtsbewegen im Zylinderschliff ist in Fig. IV besonders abgebildet. Der Kolben selber (F) besteht aus einem mit Siegellack ausgefüllten Glaskörper. Bei (g) ist ein Eisenstab (G) in den Siegellack eingesetzt, welcher teilweise von einem Glasrohr (H) umhüllt ist. Dieses Glasrohr ist mit Hilfe des Siegellacks ebenfalls mit dem Kolben fest verbunden. Zum Fortbewegen des Kolbens dient die Metallkappe (K) mit der Spindel (L). Die Metallkappe trägt 2 Gewinde eines (h) zur Aufnahme der Spindel (L) und eines (i) im Innenmantel, um das ganze System auf die Metallmuffe (E in Fig. I) aufschrauben zu können. In der Metallkappe (K) befindet sich außerdem noch ein kleines Loch (k) von 1 mm Ø, um die Verbindung mit der Außenluft herstellen zu können. Die Konstruktion der Spindel (L) ist ohne weiteres aus der Abbildung ersichtlich. Um die Vorrichtung zusammenzustellen, führt man den montierten Kolben (F) durch die Spindel (L) und drückt den Eisendraht am oberen Ende flach (l). Auf diese Weise wird erreicht, daß beim Aufwärtsbewegen des Kolbens das flache Ende als Anschlag dient. Bei der Abwärtsbewegung erfüllt das Glasrohr (H) die gleiche Aufgabe.

Vor dem Zusammensetzen werden alle Glasteile sorgfältig mit Alkohol gereinigt und die Gewinde leicht gefettet. Der Tonkegel wird bis etwa 500° im elektrischen Ofen langsam erwärmt (Anheizungsdauer 3 Std.) und nach 1-stündigem Erhitzen unter allmählichem Abstellen des Stromes abgekühlt (Abkühlungsdauer 3 Std.). Um den Tonkegel einzusetzen, steckt man diesen - ohne den Kegel mit den Fingern zu berühren (Filtrierpapier) - auf einen Glasstab und legt um die Rille des Tonkegels einen so dicken Wulst von Picein, daß der Kegel im Rohr (A) gerade fortbewegt werden kann. Man schiebt dann mittels des Glasstabes den Kegel im kalten Rohr (A) bis zur Einschnürung (a). An dieser Stelle erwärmt man gerade so weit, daß das Picein formbar wird und drückt den Kegel gegen die Glasspitze (b). Man muß dabei sorgfältig darauf achten,

daß der Tonkegel nirgends die Seitenwand berührt, d.h. also, daß er wirklich zentral eingesetzt ist. Nach dem Erkalten (Erhärten) des Piceins hebt man den Glasstab aus dem Tonkegel heraus. Das Picein soll einen quecksilberdichten Verschluß zwischen den Räumen (A) und (B) bilden. Ist die Raumtemperatur besonders hoch, so kann leicht der Fall eintreten, daß das Picein erweicht und daß demzufolge der Tonkegel durchsackt. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, das Glas an der Stelle, wo sich das Picein befindet, mit einem Baumwolldocht zu umwickeln. Die beiden Enden des Dochtes ragten in ein kleines wassergefülltes Reservoir.

Auf das mit dem Tonkegel versehene Glasteil (Fig. I) wird nun die in Fig. IV abgebildete Vorrichtung aufgeschraubt. Vor dem Aufsetzen zieht man durch Drehen der Spindel (L) den Kolben (F) so hoch wie möglich, dann setzt man die Vorrichtung auf den Zylinder (D) und schraubt sie auf das Gewinde (e) fest. Durch die Öffnung (k) füllt man mittels eines Kapillarrohres soviel reines Quecksilber, daß die Höhe der Säule etwa 60 mm beträgt. Das Quecksilber dient zur vollkommenen Abdichtung gegen die Außenluft.

Bevor man das Ventil in die Apparatur einbaut, muß geprüft werden, ob der eingesetzte Tonkegel auch quecksilberdicht ist. Man füllt zu diesem Zwecke durch die Kugel (C) den Kolbenraum (D) und den Raum (B) so weit mit Quecksilber an, daß die Spitze des Kegels vollkommen mit Quecksilber bedeckt ist. Man evakuiert dann den Raum (A) und läßt das Ventil mindestens 5 Stunden unter Vakuum stehen. Es darf kein Quecksilber durch den Piceinverschluß hindurchsickern. Wenn alles in Ordnung ist, so kann das Ventil in die Apparatur eingebaut werden. Man entleert das Ventil wieder und setzt an (A) ein Rohr an, biegt es rechtwinklig ab und verschmilzt es mit der Apparatur. Oberhalb der Glaskugel (C) wird ein Tropftrichter (mit vakuumdichten Hahn) aufgesetzt und mittels einer seitlichen Abzweigung zwischen Tropftrichter und Glaskugel (C) mit der Apparatur verbunden. Vorteilhafterweise setzt man zwischen (A) und (C) und der Apparatur je ein Quecksilberventil. Der mit der Luft kommunizierende Raum oberhalb des Kolbens wird durch die Öffnung (k) mit Quecksilber gefüllt und die Apparatur auf Hochvakuum gepumpt. Während des Pumpens bewegt man den Kolben durch Drehen der Spindel (L) mehrmals auf- und abwärts, um die Luft vollkommen zu entfernen. Um das Ventil von den letzten Spuren adsorbierten Gases und Feuchtigkeit zu befreien, muß es abgefunkt werden. Man läßt wieder etwas trockene Luft in die Apparatur und legt den einen Pol eines Funkeninduk-

tors beim Glasrohr (C) an, den anderen Pol bald am Kolbenraum (D), bald am Glasrohr (A). Bei einem Gasdruck von 0,1 bis 0,01 mm Hg setzt man den Funkeninduktor bei dauerndem Pumpen(Ölpumpe) in Tätigkeit. Dieser Prozeß wird vorteilhafterweise 2-3mal wiederholt und kann nach je 10 Min. als beendet angesehen werden. Nachher pumpt man mittels einer gutziehenden Hochvakuumpumpe und vorgelegter flüssiger Luft etwa 16 Stunden. Dann bringt man zuerst den Kolben durch Drehen der Spindel bis auf die tiefste Stelle, schraubt wieder 2 mm zurück und läßt durch den Tropftrichter die erforderliche Menge Quecksilber einlaufen. Der Tonkegel soll etwa 3 mm unter dem Quecksilberspiegel stehen. Nachher wird der Tropftrichter abgesprengt. Man läßt hierzu bei C trockene Luft ein. Raum A bleibt, um das Eindringen von Feuchtigkeit zum Tonkegel zu verhindern, evakuiert. Nach dem Absprengen des Tropftrichters schmilzt man die entstandene Öffnung zu und evakuiert sofort mindestens 5 Stunden auf Hochvakuum. Eventuell funkt man vor dem Pumpen auf Hochvakuum nochmals ab.

Das Arbeiten mit diesem Ventil gestaltet sich außerordentlich einfach. Will man das Ventil öffnen, so wird der Kolben nach oben geschraubt, der Tonkegel wird freigelegt; will man schließen, so schraubt man den Schliffkolben nach unten, das Quecksilber wird nach oben gedrückt und der Tonkegel ist vollkommen von Quecksilber umgeben. Das Ventil leistet auch dann gute Dienste, wenn die Gasdrucke auf beiden Seiten verschieden sind, und zwar muß der Gasdruck auf der Seite C gleich oder größer sein als auf der Seite A. Ist auf der Seite A Überdruck vorhanden, so perlt das Gas durch den Tonkegel und Quecksilber hindurch. Diesem Übelstand kann glatt begegnet werden, wenn man zwei Ventile in entsprechender Weise gegeneinander schaltet und je nach Bedarf das eine Ventil zum Abschließen bezw. zum Regulieren verwendet und das andere geöffnet läßt. Der größte Vorteil ist wohl der, daß der Gasstrom sehr fein reguliert werden kann. Die durchströmende Gasmenge hängt ab von der Größe der von Quecksilber nicht bedeckten Oberfläche des Tonkegels und von den Gasdrucken in A und in C. Durch entsprechende Wahl der Verhältnisse kann die Menge der durchströmenden Gase nach unten beliebig variiert werden.

## Zusammenfassung.

1.) Es konnte gezeigt werden, daß die Umwandlung des farblosen Phosphors in den roten über eine labile Zwischenstufe vor sich geht, die gelb ist, und aller Wahrscheinlichkeit nach eine besondere Modifikation darstellt.

2.) Das Verhalten von Phosphorsuboxyd und festem Phosphorwasserstoff zum gasförmigem Ammoniak wurde untersucht und festgestellt, daß sich Phosphorsuboxyd bei der Einwirkung von Ammoniak braun färbt; nebenher entstehen größere Mengen Phosphin. Der feste Phosphorwasserstoff wird nicht verändert, auch wird kein Phosphin gebildet.

3.) Es wurde chemisch reines Phosphortrioxyd hergestellt und gezeigt, daß das bei der Belichtung ausgeschiedene nicht flüchtige, farbige Produkt seine Bildung der Wasserhaut an der Oberfläche des Glases verdankt.

4.) Die thermische Zersetzung des Phosphortrioxyds wurde untersucht und als Zersetzungsprodukt Phosphortetroxyd und niedere Oxyde des Phosphors festgestellt.

5.) Die thermische Zersetzung des Phosphortetroxyds wurde untersucht und als Zersetzungsprodukt Phosphorpentoxyd und Phosphor festgestellt. Dieser Phosphor entsteht aber nicht primär, sondern durch thermische Zersetzung des ursprünglich gebildeten $P_4O$.

6.) Es wurde die Einwirkung von Wasser auf Phosphortetroxyd untersucht und gefunden, daß die Reaktion quantitativ nach der Gleichung verläuft:

$$P_2O_4 + 3\ H_2O = H_3PO_3 + H_3PO_4 .$$

Die Arbeit wurde ausgeführt im I.Chemischen Institut Berlin unter Leitung des Herrn Professor Dr. L u d w i g W o l f, dem ich an dieser Stelle für die stets liebenswürdige Unterstützung und Anregung meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte.

# Lebenslauf.

Ich, Sigrid von Reichel, wurde am 25.Februar 1906 als Tochter des Hauptmanns im 3. Garde-Feld-Artillerie Regiment Wilhelm von Reichel zu Hannover geboren. Von Ostern 1912 bis Ostern 1922 besuchte ich Privatschulen in Berlin und erhielt das Abgangszeugnis eines Lyceums. Von Oktober 1926 bis Ostern 1928 bereitete ich mich privat zur Reifeprüfung einer Oberrealschule vor und bestand Ostern 1928 das Abitur vor dem Provinzial-Schulkollegium in Hannover. Von Ostern 1928 bis Januar 1931 studierte ich an der Berliner Universität Chemie und legte im Sommersemester 1929 den ersten, im Januar 1931 den zweiten Teil des Verbandsexamens vor Hofrat Professor Dr. Schlenk ab. Die Prüfung in physikalischer Chemie bestand ich im Sommersemester 1931 bei Herrn Prof. Bodenstein. Seit dieser Zeit bis Ende des Sommer-Semesters 1932 habe ich an der Anfertigung meiner Doktor-Dissertation gearbeitet.

Bei folgenden Herren Professoren habe ich Vorlesungen gehört, bezw. an Übungen Teil genommen:

Bergmann, Bodenstein, Caspary, Fischer, Freundlich, Günther, Just, Köhler, Leuchs, H.Mayer, Nernst, Polany, Pringsheim, Riesenfeld, Schlenk, Westphal, L.Wolf.